

IV 32. BEGRIFFLICHE GRUNDLAGEN DER STATISTISCHEN AUFFASSUNG IN DER MECHANIK.

VON

P. u. T. EHRENFEST*)

IN ST. PETERSBURG.

Inhaltsübersicht.

Vorbemerkung.

1. Einleitung.

I. Die ältere Fassung statistisch-mechanischer Untersuchungen (Kineto- statistik des Moleküls).

2. Die ersten, vorläufigen Wahrscheinlichkeitsansätze.

3. Die Gleichhäufigkeit anscheinend gleichberechtigter Vorkommnisse.

a) Die Ansätze bei *Clausius*.

b) Der „Stosszahlansatz“.

4. Die Relativhäufigkeit nicht gleichberechtigter Vorkommnisse.

a) Die qualitativen Ansätze und ersten Abschätzungen bei *Clausius*.

b) Die Aufstellung eines Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes durch *Maxwell*.

c) Die Verallgemeinerung des Maxwellschen Ansatzes durch *Boltzmann*.

5. Ableitungsversuche der Häufigkeitsansätze zweiter Art aus denen erster Art.

6. Das *Boltzmannsche H*-Theorem: Die kinetische Deutung einseitig verlaufender Prozesse.

7. Die Einwände gegen das Irreversibilitätsresultat.

a) Der *Loschmidtsche* Umkehrinwand.

b) Der *Zermelosche* Wiederkehrinwand.

8. Abschliessende Bemerkung.

II. Die moderne Fassung statistisch-mechanischer Untersuchungen (Kineto- statistik des Gasmodells).

9. Mechanische Eigenschaften des Gasmodells.

a) Das Gasmodell und seine Phase.

b) Der Phasenraum des Gasmodells (Γ -Raum).

c) Das *Liouvillesche* Theorem.

d) Stationäre Dichtenverteilungen im Γ -Raum.

*) Die kritische Sichtung und Systematisierung der Resultate aller grundlegenden Untersuchungen wurde von den Verfassern in gemeinsamer Arbeit erledigt. Für die endgültige Redaktion trägt *P. Ehrenfest* die Verantwortung.

10. Das Gasmodell als ergodisches System.
 - a) Ergodische mechanische Systeme.
 - b) Ergodische Dichtenverteilungen im Γ -Raum.
11. Das mittlere Verhalten des Gasmodells für eine unbegrenzte Bewegungsdauer.
 - a) Die Boltzmannsche Untersuchung.
 - b) Kritik und Bedeutung des Boltzmannschen Resultates.
12. Mechanische Eigenschaften des Gasmodells: Fortsetzung.
 - a) Der Phasenraum der Moleküle (μ -Raum). Zustandsverteilung Z der Moleküle.
 - b) Das einer Zustandsverteilung Z entsprechende Volumen des Γ -Raumes.
 - c) Funktionen der Zustandsverteilung.
 - d) Die Funktion $H(Z)$.
 - e) Die Symbole $\frac{dH(Z)}{dt}$ und $\frac{\Delta H(Z)}{\Delta t}$.
13. Das Vorherrschen der Maxwell-Boltzmannschen Verteilung.
14. Die modifizierte Fassung des H -Theorems.
 - a) Die Treppenkurve der $H(Z)$ -Werte.
 - b) Die H -Kurven.
 - c) Das Büschel der H -Kurven. Seine Verdichtungskurve.
 - d) Die Kurve des H -Theorems.
15. Der statistische Charakter kinetischer Deutungen.
 - a) Zustandsverteilung und beobachtbare Daten.
 - b) Determinationspostulat. Brownsche Bewegung.
16. Rückblick auf den Umkehr- und Wiederkehrerwand.
17. Verhältnis der statistischen Auffassung zum Entropiesatz.
18. Die statistische Weiterbildung des Stosszahlansatzes. Hypothese der molekularen Unordnung.
 - a) Boltzmanns Andeutungen.
 - b) Verschärfte Determination der Zustandsverteilung. Jeans-Gruppierung.
 - c) Die Hypothese der molekularen Unordnung.

III. Die „statistische Mechanik“ von W. Gibbs.

19. Das Axiomatisierungsproblem der Kinetostatistik.
20. Das Programm von W. Gibbs in seiner „statistischen Mechanik“.
21. Die Einführung gewisser spezieller stationärer Dichtenverteilungen im Γ -Raum (Kanonische und mikrokanonische Verteilung).
22. Mittelwerts-Relationen bei kanonisch verteilten Systemscharen.
 - a) Einige der Gibbschen Resultate.
 - b) Beziehung zum Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsgesetz.
 - c) Die Gibbsche Massfunktion σ für die Abweichung von der kanonischen Verteilung.
23. Nichtstationäre Dichtenverteilungen im Γ -Raum.
 - a) Das „Zerrühren“ der nichtstationären Verteilungen.
 - b) Das Verhalten spezieller nichtstationärer Gasmodellscharen.
24. Die Analogien zum beobachtbaren Verhalten warmer Körper.
 - a) Aufstellung einiger Hilfsformeln.
 - b) Das Gas im Wärmegleichgewicht und der Temperatureausgleich zweier verschieden warmer Körper.

- c) Die Temperatur als integrierender Nenner. Deutung der Entropie und Entropievermehrung bei irreversiblen Prozessen.
- d) Bemerkungen zur Interpretation der Entropie durch die *Gibbssche* Massfunktion ($-\Sigma$).
- e) Die Monocykel-Analogien zur Thermodynamik.
25. Arbeiten, die sich an die *Gibbssche* Darstellung anschliessen oder mit ihr verwandt sind.
26. Schluss.

IV. Nachträge.

27. Nachtrag zu Nr. 23.
28. Nachträge zu Nr. 24 und 25.
29. Nachtrag zu Nr. 26.
30. Nachtrag zu Nr. 19.

Litteratur.

Monographien.

- L. Boltzmann*, Vorlesungen über Gastheorie, 2 Bde, Leipzig 1896/1898.
- S. H. Burbury*, Kinetic theory of gases, Cambridge 1899.
- J. W. Gibbs*, Elementary principles in statistical mechanics, New-York-London 1902. (Deutsche Übersetzung von *E. Zermelo*, Leipzig 1905.)
- J. H. Jeans*, Dynamical theory of gases, Cambridge 1904.
- H. W. Watson*, Kinetic theory of gases, Oxford 1876, 2. ed., Oxford 1893.

Abhandlungen. *)

- L. Boltzmann*, Wissenschaftliche Abhandlungen. Herausgegeben von *Fr. Hasenöhrl*, 3 Bde, Leipzig 1909. (Von den folgenden Abhandlungen sind enthalten [1]—[6] in Bd. 1, [7]—[13] in Bd. 2, [14]—[21] in Bd. 3.)
- [1] Mechanische Bedeutung des zweiten Hauptsatzes, Wien Ber. 53² (1866), p. 199.
- [2] Studien über das Gleichgewicht der lebend. Kraft zwischen bewegten materiellen Punkten, Wien Ber. 58² (1868), p. 517.
- [3] Wärmegleichgewicht zwischen mehratomigen Gasmolekülen, Wien Ber. 63² (1871), p. 397.
- [4] Einige allgemeine Sätze über Wärmegleichgewicht, Wien Ber. 63² (1871), p. 679.
- [5] Analytischer Beweis des zweiten Hauptsatzes aus den Sätzen über Gleichgewicht der lebendigen Kraft, Wien Ber. 63² (1871), p. 712.
- [6] Weitere Studien über Wärmegleichgewicht unter Gasmolekülen (H-Theorem), Wien Ber. 66² (1872), p. 275.
- [7] Wärmegleichgewicht von Gasen, auf die äußere Kräfte wirken, Wien Ber. 72² (1875), p. 427.
- [8] Aufstellung und Integration der Gleichungen, welche Molekularbewegung bestimmen, Wien Ber. 74² (1876), p. 503.
- [9] Einige Probleme der mechanischen Wärmetheorie, Wien Ber. 75² (1877), p. 62.

*) Die den Abhandlungen in Klammern beigefügten Zahlen bezeichnen die Nummern, unter denen sie mit Beifügung des jeweiligen Autorennamens im Texte zitiert werden.

- [10] Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung resp. den Sätzen über das Wärmegleichgewicht (Complexionen-Theorie), Wien Ber. 76² (1877), p. 373.
- [11] Weitere Bemerkungen über einige Probleme der mechanischen Wärmetheorie, Wien Ber. (78) 2 (1878), p. 7.
- [12] Einige das Wärmegleichgewicht betreffende Sätze, Wien Ber. 1881, p. 136.
- [13] Referat über die Abhandlung von J. C. Maxwell [3] Beibl. d. Ann. d. Phys. 5 (1881), p. 403; Phil. mag. (5) 14 (1882), p. 299.
- [14] Über Arbeitsquantum, welches bei chemischen Verbindungen gewonnen werden kann, Wied. Ann. 18 (1883), p. 309.
- [15] Über die mechanischen Analogien des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, J. f. Math. 100 (1887), p. 201.
- [16] Neuer Beweis zweier Sätze über Wärmegleichgewicht unter mehratomigen Gasmolekülen, Wien Ber. 95² (1887), p. 153.
- [17] (3 Briefe in Nature über Umkehrinwand), Nature 51 (1894), p. 413, 581; 52 (1895), p. 221.
- [17a] Über die mechanische Analogie des Wärmegleichgewichts zweier sich berührender Körper (gemeinsam mit G. H. Bryan), Wien Ber. 103² (1894), p. 1122.
- [18], [19] Entgegnung auf die wärmetheoretische Betrachtung des Herrn Zermelo, Wied. Ann. 57 (1896), p. 773; 60 (1897), p. 392.
- [20] Über einen mechanischen Satz von Poincaré, Wien Ber. 106² (1897), p. 12.
- [21] Über die sogenannte H-Curve, Math. Ann. 50 (1898), p. 325.
- E. Borel* [1] Sur les principe de la théorie cinétique des gaz, Ann. de l'école norm. (3) 23 (1906), p. 9.
- M. Brillouin* [1] Introduction et notes in: Boltzmann, *Léçons sur la théorie des gaz*, traduites par A. Galotti et H. Bénard, 2 vols, Paris 1902—1905.
- G. H. Bryan* [1] Report on the present state of our knowledge of thermodynamics, Report of the British Assoc. Cardiff 1891, Oxford 1894.
- [2] Energy acceleration, Arch. néerland. (2) 5 (1900), p. 279 (= Lorentz-Jubelb.).
- S. H. Burbury* [1] On the law of partition of energy, Phil. mag. (5) 50 (1900), p. 584.
- [2] On the variation of entropy as treated in W. Gibbs' statistical mechanics, Phil. mag. (6) 6 (1903), p. 251.
- [3] On Jeans theory of gases, Phil. mag. (6) 6 (1903), p. 529.
- [4] Theory of diminution of entropy, Phil. mag. (6) 8 (1904), p. 43.
- R. Clausius* [1] Über die Art von Bewegungen, die wir Wärme nennen, Pogg. Ann. 100 (1857), p. 253.
- [2] Über die mittlere Länge der Wege, welche bei der Molekularbewegung gasförmiger Körper von den einzelnen Molekülen zurückgelegt werden; nebst einigen anderen Bemerkungen über die mechanische Wärmetheorie, Pogg. Ann. 105 (1859), p. 239.
- [3] Über die Wärmeleitung gasförmiger Körper, Pogg. Ann. 115 (1862), p. 1.
- P. u. T. Ehrenfest* [1] Zur Theorie der Entropiezunahme in der statistischen Mechanik von Gibbs, Wien Ber. 115² (1906), p. 89.
- [2] Über zwei bekannte Einwände gegen Boltzmanns H-Theorem, Phys. Zeitschrift 8 (1907), p. 311.
- A. Einstein* [1] Kinetische Theorie des Wärmegleichgewichts und des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, Ann. d. Phys. 9 (1902), p. 417.

- [2] Theorie der Grundlagen der Thermodynamik, Ann. d. Phys. 11 (1903) p. 170.
- [3] Über die von der molekular-kinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen, Ann. d. Phys. 17 (1905), p. 549.
- [4] Zur Theorie der Brownschen Bewegung, Ann. d. Phys. 19 (1906), p. 371.
- J. Hadamard* [1] La mécanique statistique, Americ. Math. Soc. Bull. (2) 12 (1906), p. 194.
- G. H. Jeans* [1] On the conditions necessary for equipartition of energy, Phil. mag. (6) 4 (1902), p. 585.
- [2] Kinetic theory of gases, developed from a new standpoint, Phil. mag. (6) 5 (1903), p. 597.
- A. Krönig* [1] Grundzüge einer Theorie der Gase, Pogg. Ann. 99 (1856), p. 315.
- A. Liénard* [1] Sur la théorie cinétique des gaz, J. d. phys. (4) 2 (1903), p. 677.
- G. Lippmann* [1] La théorie cinétique des gaz et le principe de Carnot, Rapports présentés au Congrès intern. de Physique réuni à Paris en 1900, 1, Paris 1900, p. 546.
- H. A. Lorentz* [1] Über die Grösse von Gebieten in einer n -fachen Mannigfaltigkeit, Ges. Abh. 1, Leipzig 1906, p. 151.
- [2] Über den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik und dessen Beziehungen zur Molekulartheorie, Ges. Abh. 1, p. 202.
- J. Loschmidt* [1] Über das Wärmegleichgewicht eines Systems von Körpern mit Rücksicht auf die Schwere, Wien Ber. 73² (1876), p. 139; 75² (1877), p. 67.
- L. S. Ornstein* [1] Toepassing der statistischen Mechanik von Gibbs op molekul. theor. vraagstukken, Dissertation Leiden 1908.
- [2] Statistical theory of capillarity, Versl. Amsterdam 17 (1909), p. 256.
- [3] Bepaling van den druk van een gas met behulp van de statist. mechan. van Gibbs, Versl. Amst. 17 (1909), p. 825.
- J. Cl. Maxwell* [1] Illustrations of the dynamical theory of gases Part. 1: On the motions and collisions of perfectly elastic spheres, Phil. mag. (4) 19 (1860), p. 19; Part. 2: On the process of diffusions of two or more kinds of moving particles among one another, Phil. Mag. (4) 20 (1860), p. 1 = Scientific Papers 1, Cambridge 1890, p. 377.
- [2] On the dynamical theory of gases, Lond. Phil. Trans. 157 (1866), p. 49; Scientific Papers 2, Cambridge 1890, p. 26.
- [3] On Boltzmann's theorem on the average distribution of energy in a system of mater. points 1878, Cambr. Phil. Soc. Trans. 12 (1879), p. 547 = Scientific Papers 2, Cambridge 1890, p. 713.
- H. Pannkoek* [1] Eenige opmerkingen over de omkeerbaarheid van molekul. beweg., Versl. Amst. 12 (1903), p. 63.
- M. Planck* [1] Mechanische Bedeutung der Temperatur und Entropie. Festschrift f. L. Boltzmann, Leipzig 1904, p. 113.
- H. Poincaré* [1] Sur le problème des trois corps et les équations de la dynamique § 8 Usage des invariants intégraux, Acta mathem. 13 (1890), p. 67.
- [2] La crise actuelle de la Physique mathématique. Cap. VIII in „La Valeur de la science“, Paris 1904.
- [3] Schlussparagraf in: Leçons sur la Thermodynamique, 2. ed., Paris 1908.
- [4] Reflexions sur la théorie cinétique des gaz, J. d. phys. (4) 5 (1906), p. 369.
- [5] Necrolog auf Boltzmann, Paris C. R. 143 (1906), p. 997.

O. Postma [1] Jets over de groothed H. Versl. Amsterd. 15 (1906), p. 602.

— [2] Motion of molec. systems 16 (1907), p. 332.

— [3] Kinetic derivation of the II. law 17 (1908), p. 330.

Lord Rayleigh [1] Remarks on Maxwells investigation respecting Boltzmanns theorem, Phil. mag. (5) 33 (1892), p. 356 (= Scient. Pap. 3, p. 554).

— [2] The law of partition of kinetic energy, Phil. mag. (5) 49 (1900), p. 111 (= Scient. Pap. 4, p. 433).

M. v. Smoluchowski [1] Über Unregelmässigkeiten in der Verteilung von Gas-molekülen, Festschrift für L. Boltzmann, Leipzig 1904, p. 626.

— [2] Sur le chemin moyen parcouru par les molécules. Cracovie, Bull. de l'Académie 1906. p. 202.

— [3] Kinetische Theorie der Brownschen Bewegung, Ann. d. Phys. 21 (1906), p. 756.

— [4] Molekular-kinetische Theorie der Opalescenz im kritischen Zustande, sowie einiger verwandter Erscheinungen, Ann. d. Phys. (4) 25 (1908), p. 205.

J. D. van der Waals jr. [1] (Cap I in) Statist. Behand. der Stralingsversckijn-selen, Dissert. Amsterd. 1900.

— [2] Statist. Electro-Mechan. Versl. Amst. 1902, p. 22, 114.

— [3] Die statistische Weltanschauung, Phys. Zeitschr. 4 (1903), p. 508.

A. Wassmuth [1] Über die Wahl der „kanonischen Verteilung“ von Systemen in der statistischen Mechanik von Gibbs, Wien Ber. 117² (1908), p. 1253.

E. Zermelo [1] Über einen Satz der Dynamik und der mechanischen Wärme-theorie, Wied. Ann. 57 (1896), p. 485.

— [2] Über die mechanische Erklärung irreversibler Vorgänge, Wied. Ann. 59 (1896), p. 793.

— [3] Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung auf dynamische Systeme, Phys. Zeitschr. 1 (1900), p. 317.

— [4] Referat über Gibbs „statistische Mechanik“, Jahresber. d. Math.-Ver. 15 (1906), p. 241.

Vorbemerkung. Der vorliegende Artikel steht in enger Beziehung zu V 8: L. Boltzmann und J. Nabl (*Kinetische Theorie der Materie*): Beide Artikel beschäftigen sich mit der Anwendung der Methoden der Wahrscheinlichkeitsrechnung auf das Studium der Bewegungen eines Molekülsystems. Während sich aber V 8 vornehmlich den *physikalischen* Resultaten zuwendet, handelt es sich hier um die *begrifflichen Grundlagen* des Verfahrens.

Auf sie wurde die Aufmerksamkeit durch zahlreiche Aufsätze (seit 1876) gelenkt, in denen ein zentrales Theorem der kinetischen Gastheorie — *Boltzmanns H-Theorem* — angegriffen wurde. Ausnahmslos im Anschluss an diese Angriffe und Boltzmanns Erwiderungen haben sich die prinzipiellen Untersuchungen entwickelt, die bis jetzt über die *Verknüpfung von Mechanik mit Wahrscheinlichkeitsrechnung* vorliegen. *Dementsprechend greift auch der folgende Bericht immer wieder auf jene Diskussion zurück.*

Wegen der Beziehungen zu V 3: *G. W. Bryan* (*Allgemeine Grundlegung der Thermodynamik*), V 23: *W. Wien* (*Theorie der Strahlung*), VI 2, 21: *S. Oppenheim* (*Figur d. Saturnringes*) vgl. den Schlussparagrafen des Artikels.

1. Einleitung. Die älteren Arbeiten der kinetischen Gastheorie zeigen betreffs der Verwertung von Wahrscheinlichkeitsansätzen ziemlich einheitlich die folgende Auffassung. Als Ziel gilt die „*Erklärung*“ der beobachtbaren aerodynamischen Prozesse auf Grund folgender beiden Gruppen von „*Hypothesen*“:

1. *Mechanisch strukturelle Hypothesen*: Jedes Gasquantum ist ein mechanisches System, bestehend aus enorm vielen¹⁾ gleichartigen Molekülen von näher festgelegter Struktur²⁾.

2. *Sogenannte Wahrscheinlichkeitshypothesen*: Den unverfolgbaren komplizierten Bewegungen der Moleküle werden Gesetzmässigkeiten zugeschrieben in Form von *Behauptungen über die relative Häufigkeit* der verschiedenen Konfigurationen und Bewegungen der Moleküle³⁾. (Vgl. Nr. 3—5.)

Mehr *begriffliche* Bedenken gegen diese Grundlagen der Theorie konnten natürlich zunächst keine Beachtung finden gegenüber der reichen Ausbeute an *experimentell*-prüfbareren Resultaten, zu denen *A. Krönig* (1856), *R. Clausius* (seit 1857) und *J. Cl. Maxwell* (1859) bei der kinetischen Deutung der Zustandsgleichung, der Diffusion, Wärmeleitung und Reibung in rascher Aufeinanderfolge gelangten⁴⁾.

Zu einer intensiven Diskussion der Grundlagen gab dann erst das *Boltzmannsche H-Theorem* (1872)⁵⁾ den Anstoss:

1) Die Zahl von Molekülen im cm^3 bei 0° und Atmosphärendruck — die „*Loschmidtsche Zahl*“ — beträgt rund 40 Trillionen.

2) Vgl. V 8, Nr. 1 u. 26 (*L. Boltzmann* u. *J. Nabl*).

3) Diese „*Wahrscheinlichkeitshypothesen*“ sind also Behauptungen über *statistische* Gesetzmässigkeiten inmitten der Trillionen von Molekülen, die ein und dasselbe Gasquantum zusammensetzen. Dabei ist die Lage und Bewegung *eines* Moleküles das *Einzelereignis* — das Verhalten des *einen* (!) gegebenen Gasquantums ist *Massenerscheinung*. Schon diese älteren kinetischen Arbeiten bezeichnete man danach gelegentlich als „*statistisch-mechanische*“ Untersuchungen. Dem jetzigen terminologischen Brauch folgend wird aber im vorliegenden Artikel die Bezeichnung „*statistisch-mechanisch*“ für eine Gruppe von Untersuchungen vorbehalten, bei denen das Verhalten *eines* Gasquantums als *Einzelereignis* und erst das Verhalten einer noch näher zu definierenden *Schar von unendlich vielen* (einander gleichen und voneinander unabhängig sich bewegendem) *Exemplaren dieses Gasquantums als Massenerscheinung* behandelt wird (vgl. Nr. 9—15).

4) V 8, Nr. 15—25.

5) *Boltzmann* [6].

L. Boltzmann war zur Behauptung gelangt: Die von Clausius und Maxwell benutzten Hypothesen reichen aus, um eine zusammenfassende Deutung der irreversiblen Erscheinungen zu liefern; insbesondere eine kinetische Deutung der *einseitigen Zunahme der Entropie mit wachsender Zeit*⁶⁾.

J. Loschmidt (1876)⁷⁾ und später andere Autoren, darunter besonders E. Zermelo (1896)⁸⁾ stellten dieser Behauptung Überlegungen gegenüber, die in folgender Aussage gipfeln: Aus den Grundannahmen der kinetischen Gastheorie folgt, dass *gleichgrosse Zu- und Abnahmen der Entropie völlig gleichberechtigt sind*⁹⁾.

Danach ergaben sich bei der Behandlung gerade des umfassendsten Problems der kinetischen Gastheorie zwei Resultate, die wesentlich unvereinbar schienen. Es lag nahe, die Schuld in einem inneren Widerspruch innerhalb der mechanisch-wahrscheinlichkeitstheoretischen Grundlagen zu suchen. [Vgl. Nr. 7 u. 16.]

In seinen Erwidern entwickelte Boltzmann eine etwas modifizierte, *verschärfte* Fassung einerseits des *H*-Theorems und seiner Grundlagen, andererseits der gegnerischen Ausführungen — man pflegt diese Fassung neuerdings als „statistisch-mechanische“ zu bezeichnen¹⁰⁾ — und gelangte zu folgenden Behauptungen:

1. Bei dieser verschärften, statistischen Fassung verschwindet der scheinbare Widerspruch zwischen seinen und den *Loschmidt-Zermeloschen* Resultaten.

2. Auch die modifizierte Fassung des *H*-Theorems stimmt weit über jede mögliche Beobachtung hinaus mit der Forderung der einseitigen Entropiezunahme überein.

Demgegenüber halten bis jetzt noch immer mehrere angesehene Forscher¹¹⁾ an der Behauptung fest, dass *die Loschmidt-Zermeloschen Einwände auch bei der modifizierten, statistischen Fassung des H-Theorems innere Widersprüche in den Grundlagen aufdecken.*

Der folgende Bericht wird beherrscht von der Überzeugung, dass solche Widersprüche nicht bestehen und, wo sie scheinbar bemerkt wurden, begründet sind in Zweideutigkeiten, zu denen einige von Boltzmann verwendete Benennungen Anlass geben können (vgl. be-

6) Siehe unten Nr. 6 und V 8, Nr. 11.

7) Loschmidt [1].

8) Zermelo [1].

9) Nr. 7.

10) Nr. 9—15.

11) Zermelo [3] (1906); Poincaré [3] (1908); Brillouin [1]; Lippmann [1] (1900); Liénard [1] (1903); Burbury [Phil. mag. (6) 16 (1908), p. 122].

sonders die *scheinbar* unvereinbaren geometrischen Eigenschaften der Boltzmannschen „*H*-Kurven“ Nr. 14 b). — Danach war auch Stellung zu nehmen zu der aus jener Behauptung hervorgegangenen Anschauung, dass die *Clausius-Maxwellschen* Deutungen der Diffusion, Wärmeleitung und Reibung zu verwerfen seien; dass „ihr scheinbares Gelingen nur auf Fehlschlüssen beruhe“¹²⁾.

Entsprechend ihrem Ursprung aus diesem Kampf um das *H*-Theorem sind die „*statistisch-mechanischen*“ *Untersuchungen* weit davon entfernt, eine systematisch verarbeitete Disziplin zu bilden; eher sind sie anzusehen als eine Sammlung von *Erläuterungen zu den älteren Wahrscheinlichkeitsansätzen der Gastheorie*: sie präzisieren diese älteren Ansätze, indem sie *schrittweise* die Wahrscheinlichkeitsterminologie auflösen in hypothetische Behauptungen über relative Häufigkeiten innerhalb klar definierter statistischer Gesamtheiten. So wurden manche Unklarheiten beseitigt¹³⁾, die der Wahrscheinlichkeitsterminologie anhaften; die zahlreichen Lücken, die dabei evident wurden (vgl. die „Behauptungen“ I—X in Nr. 15—18) regten zu Untersuchungen an, von denen wenigstens eine durch *Boltzmann* mit grossem Erfolg durchgeführt wurde (vgl. Nr. 13).

Eine Verfolgung dieses Entwicklungsganges zeigt, dass nur ein kleiner Bruchteil der dabei zutage getretenen Ideen, und nicht durchaus der wesentlichste, von der *systematisierenden* Darstellung umspannt werden kann, die *Gibbs* in seiner „statistischen Mechanik“ zu geben versucht (vgl. Nr. 19—25).

Deshalb schien es geboten, im vorliegenden Bericht eine überwiegend *genetische* Darstellung zu wählen, die von einer Darlegung der älteren Fassung der Grundlagen ausgeht¹⁴⁾.

I. Die ältere Fassung statistisch-mechanischer Untersuchungen (Kinetostatistik des Moleküls).

2. Die ersten, vorläufigen Wahrscheinlichkeitsansätze¹⁵⁾. Die ersten *quantitativen* Versuche einer kinetischen Deutung betreffen die Gleichung $pv = RT$; Berechnung des Druckes, den die in Wärme-

12) Zermelo [1 b].

13) Vgl. Anm. 15.

14) Die Disposition der nächsten 8 Nummern läuft parallel der Darlegung in V 8.

15) In den folgenden Ausführungen wird die Bezeichnung: *Wahrscheinlichkeit eines Vorkommnisses* vermieden und durch die allerdings schwerfälligeren, expliziten Häufigkeitsaussagen ersetzt. In den zunächst zu besprechenden älteren Arbeiten wirkte die unterschiedslose Bezeichnung „Wahrscheinlichkeit“ unzweifel-

bewegung begriffenen Moleküle eines ruhenden Gases auf die Gefässwände ausüben¹⁶⁾. Bei der Berechnung dieses Druckes ersetzen sie die unbekannt und unverfolgbare komplizierte Bewegung der Moleküle durch das für die Rechnung möglichst bequem gewählte Bewegungsschema: alle Moleküle bewegen sich mit derselben Absolutgeschwindigkeit, und zwar je ein Drittel parallel den drei Kantenrichtungen des Gefässwürfels. Dieses Verfahren rechtfertigt z. B. Krönig (1856)¹⁷⁾ mit folgenden Worten: „Die Bahn jedes Moleküles muss . . . eine so unregelmässige sein, dass sie sich der Berechnung entzieht. Nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung wird man jedoch statt dieser vollkommenen Unregelmässigkeit eine vollkommene Regelmässigkeit annehmen dürfen“¹⁸⁾.

3. Die Gleichhäufigkeit anscheinend gleichberechtigter Vorkommnisse.

3a. Die Ansätze bei Clausius. Wesentlich kritischer ist das Verfahren und auch die Ausdrucksweise in den Arbeiten von R. Clausius¹⁹⁾ (seit 1857). Seine Ansätze beschränken sich fast ausnahmslos darauf, die Gleichhäufigkeit solcher Molekülbewegungen und Konstellationen zu behaupten, deren Gleichberechtigung er für genügend plausibel hält.

Für ein ruhendes Gas im Wärmegleichgewicht, beim Fehlen äusserer Kräfte legt er z. B. folgende Behauptungen teils stillschweigend, teils explizit dem Kalkül zugrunde: Die Moleküle verteilen sich

haft *heuristisch fruchtbar*: Relative Häufigkeitszahlen durchaus verschiedener Natur wie etwa a) relative Länge der Zeit, während welcher ein Molekül A einen Zustand Z aufweist und b) relative Anzahl derjenigen Moleküle, welche in einem und demselben Moment den Zustand Z aufweisen, traten so auf unter der nicht weiter differenzierten Bezeichnung: „die“ Wahrscheinlichkeit dafür, dass A den Zustand Z aufweist. Damit war aber *unmerklich* die Gleichheit beider relativen Häufigkeitszahlen behauptet und weiterhin ausnutzbar, während der Nachweis ihrer Gleichheit vielleicht grosse Schwierigkeiten geboten hätte, falls er überhaupt gelang. Leider ist dieses Verfahren aber auch in neueren, kritischen Untersuchungen über die Grundlagen der kinetischen Theorie noch weitaus nicht vollständig eliminiert. Vgl. Beginn von Nr. 14.

16) Vgl. V 8, Nr. 2.

17) Krönig [1].

18) Wegen der speziellen Gestalt der Summenbildungen, die bei der Druckberechnung in Betracht kommen, führt bei diesem Problem das Krönigsche Schema zum selben Resultat wie das spätere, verfeinerte Schema von Clausius. Bei der Behandlung anderer Probleme wie z. B. Diffusion und Wärmeleitung ist das nicht mehr der Fall.

19) Die folgenden Ausführungen beziehen sich vor allem auf diejenigen Abhandlungen von Clausius [1, 2], die der ersten gastheoretischen Publikation Maxwells [1] vorausgehen.

gleich dicht über das Gefäss. — Die verschiedenen Werte der Absolutgeschwindigkeiten der Moleküle kommen in allen Teilen des Gefässes mit der *gleichen* relativen Häufigkeit vor. — In jedem Volumenelement, das nur eine genügend große Zahl von Molekülen enthält, sind alle Geschwindigkeitsrichtungen gleich häufig vertreten²⁰⁾.

3 b. Der „Stosszahlansatz“²¹⁾. Hierher gehört auch der überaus wichtige Ansatz, den in der Hauptsache schon *Clausius* gegeben hat, für die Zahl der *Zusammenstöße*, welche im Zeitelement Δt zwischen zwei gegeneinander anlaufenden Gruppen von Molekülen stattfinden: Man berechnet die Volumensumme der Zylinder, welche die „Deckungssphären“²²⁾ der verschiedenen Moleküle der ersten Gruppe in ihrer Relativbewegung gegen die Moleküle der zweiten Gruppe während Δt durchfegen²³⁾. Die Zahl der gesuchten Zusammenstöße ist dann gleich der Zahl derjenigen Moleküle der *zweiten* Gruppe, die im Moment t innerhalb dieser zu durchfegenden Zylinder liegen. — Für diese letztere Zahl machte nun *Clausius* als erster den Ansatz²⁴⁾:

[Durchfegter Raum] · [Zahl der Moleküle zweiter Art pro Volumeneinheit].

Diesem „Stosszahlansatz“ liegt ersichtlich folgender Gleichhäufigkeits- („Gleichwahrscheinlichkeits-“) Ansatz zugrunde: Von den Molekülen der zweiten Gruppe entfallen auf jede Volumeneinheit des *zu durchfegenden* Raumes ebensoviele als auf jede Volumeneinheit des *übrigen* Raumes^{24a)}.

20) Diese Behauptung formuliert offenbar *eine der vielen* Bedeutungen, in denen der Ausdruck „Gleichwahrscheinlichkeit aller Bewegungsrichtungen“ verwendet wurde. Analoges ist zu sagen über: „Wahrscheinlichkeit dafür, dass ein individuelles Molekül in einem bestimmten Volumenelement des Gefässraumes angetroffen wird.“ Vgl. Anm. 15.

21) Vgl. die Erläuterung dieses Ansatzes an einem vereinfachten Modell Nr. 5: Zwischenstück.

22) Unsere Ausführungen beschränken sich der Einfachheit halber auf kugelförmige Moleküle. *Die Deckungssphäre* eines Moleküles ist dann eine mit seiner Oberfläche konzentrische Kugel von doppelt so grossem Radius: sie markiert die Grenze, bis zu welcher der *Mittelpunkt* eines zweiten Moleküls sich dem des ersten nähern kann, ehe ein Zusammenstoss erfolgt. Vgl. *Boltzmann*, Gastheorie I, § 3.

23) Wegen der korrekten Formulierung dieses rein *kinematischen* Teils der Frage vgl. *Boltzmann*, Gastheorie I, p. 15 und V 8, Nr. 8. Für den Fall allgemeinerer Struktur der Moleküle: *Boltzmann*, Gasth. I, p. 107; II, p. 230.

24) *Clausius* [2, 3].

24^a) Dieser letzte Gleichhäufigkeitsansatz wird oft als „*Hypothese der molekularen Unordnung*“ bezeichnet. Dieselbe Bezeichnung wird aber noch für eine andere wesentlich tiefer liegende Aussage gebraucht, welche in Nr. 18c ent-

4. Die Relativhäufigkeit nicht gleichberechtigter Vorkommnisse.

4a. Die qualitativen Ansätze und ersten Abschätzungen bei Clausius. Auf Grund von Häufigkeitsansätzen der genannten Art hat Clausius eine neue Ableitung für die Gleichung $pv = RT$ gegeben und die erste quantitative Abschätzung über Diffusionsgeschwindigkeiten entwickelt²⁵).

Aber schon damals exponierte Clausius wenigstens *qualitativ* die kinetische Deutung solcher Erscheinungen, für deren *quantitative* Behandlung weitaus tiefergreifende Häufigkeitsansätze notwendig sind. Z. B. zeigte er²⁶): Das Verdampfungsgleichgewicht zwischen Flüssigkeit und gesättigtem Dampf hängt bei den verschiedenen Temperaturen davon ab, für welchen Prozentsatz der Flüssigkeitsmoleküle bei der betreffenden Temperatur die Absolutgeschwindigkeit den kritischen Grenzwert überschreitet, welcher zur Losreissung aus der Flüssigkeit notwendig ist. — Zur quantitativen Behandlung des Verdampfungsgleichgewichtes ist also ein *Ansatz* erforderlich für die *relative Häufigkeit der verschiedenen Absolutgeschwindigkeiten der Moleküle*.

Clausius macht aber noch keinen Versuch eines *quantitativen* Ansatzes für die relative Häufigkeit so durchaus *nicht* gleichberechtigter Vorkommnisse. Dementsprechend verzichtet er in einigen Fällen überhaupt auf eine quantitative Verfolgung²⁷). In anderen Fällen begnügt er sich mit Abschätzungen: Er ersetzt die unbekannte relative Häufigkeit durch einen für die Rechnung möglichst bequemen, *bewusst* schematisierten Ansatz; betont dann aber, dass es sich hier lediglich um einen rechnerischen Überschlag handelt. So legt er bei Abschätzung der Diffusionsgeschwindigkeit die Rechnung so an, als ob die Moleküle sich zwar nach allen Richtungen, aber alle mit derselben Absolutgeschwindigkeit bewegen würden²⁸). — Immerhin liegt doch auch dieser Abschätzung eine schon tiefergreifende Annahme zugrunde, ohne welche von jenen Abschätzungen keine Annäherungsergebnisse erwartet werden könnten. Nämlich die Annahme: Im ruhenden Gas von vorgegebener Temperatur besitzen die Moleküle eine *bestimmte*,

wickelt werden wird. Die Konfundierung beider Bedeutungen spielt eine beträchtliche Rolle in der Diskussion über das *H*-Theorem. Dementsprechend schien es geboten, im vorliegenden Bericht die Bezeichnung „Hypothese der molekularen Unordnung“ ausschliesslich für die in Nr. 18c zu erörternde Annahme zu reservieren. Vgl. Anm. 161.

25) Clausius [2] (1859).

26) Ges. Abh., Bd. III, p. 12 ff.

27) So z. B. für das Verdampfungsgleichgewicht.

28) Clausius [2].

wenn auch unbekannte *Geschwindigkeitsverteilung*, und zwar eine solche, bei der die *Absolutgeschwindigkeiten eine verhältnismässig geringe Dispersion*²⁹⁾ um den häufigsten Wert zeigen.

4 b. Die Aufstellung eines Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes durch Maxwell. Um die Folgerungen, bis zu denen *Clausius* vorgedrungen war, weiter zu bearbeiten, dazu war jetzt nötig, die *qualitative* Behauptung einer geringen Geschwindigkeitsdispersion durch irgendeinen speziellen quantitativen Ansatz abzulösen, mit dem sich rechnen liess. — Hier greift *J. Cl. Maxwell* ein (1859)³⁰⁾. Für ein ruhendes Gas mit einatomigen Molekülen³¹⁾, im Wärmegleichgewicht und beim Fehlen äusserer Kräfte stellt er folgendes Geschwindigkeitsverteilungsgesetz auf („*Maxw.-Vert.-Ges.*“):

$$(1) \quad f(u, v, w) \Delta u \Delta v \Delta w = A e^{-B(u^2 + v^2 + w^2)} \Delta u \Delta v \Delta w.$$

Hierin ist $f(u, v, w) \Delta u \Delta v \Delta w$ die Zahl der Moleküle, deren drei Geschwindigkeitskomponenten zwischen den Grenzen:

- (2a) u und $u + \Delta u$
 (2b) v und $v + \Delta v$
 (2c) w und $w + \Delta w$

liegen. A und B sind zwei Konstanten, die sich aus der Gesamtzahl, -masse und -kinetischer Energie der Moleküle bestimmen³²⁾.

Man darf annehmen, dass *Maxwell* bei Aufstellung seines Verteilungsansatzes sich von dem Vorbild des *Gauss'schen* Fehlergesetzes leiten liess³³⁾. Über die zentrale Stellung, die der *Maxwellsche* Ansatz alsbald bei der Berechnung der Diffusions-, Wärmeleitungs- und Reibungskonstanten gewann, vgl. man die Nr. 15—21 von V 8.

4 c. Die Verallgemeinerung des Maxwellschen Ansatzes durch Boltzmann. *Boltzmann* führte (1868)³⁴⁾ eine bedeutsame Verallgemeinerung des *Maxwellschen* Ansatzes in die Gastheorie ein: Erstens lässt er zu, dass auf die Moleküle des Gases ein *äusseres* Kraftfeld wirkt (z. B. die Schwere). In diesem Fall sind also nicht nur die verschiedenen Absolutgeschwindigkeiten (versch. Werte der *kinetischen* Energie),

29) Vgl. Anm. 32).

30) *Maxwell* [1].

31) In seiner ersten Arbeit betrachtet *Maxwell* auch noch den Fall nichtkugelförmiger, starrer Moleküle. Für die verschiedenen Werte der *Rotationsgeschwindigkeiten* macht er dann ohne weiters den zu (1) analogen Häufigkeitsansatz.

32) Vgl. V 8, Nr. 8.

33) Vgl. Gl. B' in Anm. 176.

34) *Boltzmann* [2, 3].

sondern auch die verschiedenen Lagen eines Moleküls im Gefäss (versch. Werte der *äusseren potentiellen Energie*) nicht mehr gleichberechtigt³⁵). — Zweitens lässt *Boltzmann* zu, dass jedes Molekül aus mehreren Atomen besteht, die durch Attraktionskräfte miteinander verbunden sind³⁶): hier sind also auch noch die verschiedenen Konfigurationen der Atome im Molekül (versch. Werte der *inneren potentiellen Energie*) als nicht-gleichberechtigte Vorkommnisse anzusehen.

Die *Boltzmannsche* Verallgemeinerung des *Maxwellschen* Ansatzes besagt nun für diesen sehr allgemeinen Fall:

Bezeichnet $\Delta\tau$ einen sehr kleinen Variabilitätsbereich für den Zustand eines Moleküles — dadurch charakterisiert, dass die Koordinaten und Geschwindigkeiten aller Atome in passende Grenzen³⁷) eingeschlossen werden, analog den Grenzen (2a), (2b), (2c) — so ist im Fall des Wärmeleichgewichtes

$$(3) \quad f \cdot \Delta\tau = \alpha e^{-\beta \varepsilon} \cdot \Delta\tau$$

die Zahl derjenigen Moleküle, deren Zustand im Variabilitätsbereich $\Delta\tau$ liegt. ε bezeichnet hier die *totale Energie*, die das Molekül in diesem Zustand besitzt (kinetische Energie + äussere potentielle Energie + innere potentielle Energie)³⁸). α und β sind zwei Konstante, die sich ähnlich bestimmen wie beim *Maxwellschen* Gesetz.

Für den Fall kugelförmiger Moleküle von der Masse m , auf welche das Schwerfeld wirkt, würde zu nehmen sein:

$$(3') \quad \Delta\tau = \Delta x \Delta y \Delta z \Delta u \Delta v \Delta w$$

$$(3'') \quad f = \alpha e^{-\beta \left(\frac{m}{2} c^2 + m g z \right)},$$

35) Im Falle z. B. der Schwere ist die vertikale Richtung ausgezeichnet, und damit geht auch noch die Gleichberechtigung der verschiedenen Geschwindigkeitsrichtungen verloren (vgl. Anm. 39).

36) *Boltzmann* [3]. Zu dieser verallgemeinerten Fragestellung wurde *Boltzmann* geführt durch die schon vorher von ihm [1] (1866) begonnenen Versuche, den *Carnot-Clausius*schen Satz von der beschränkten Verwandelbarkeit der Wärme in Arbeit aus kinetischen Vorstellungen abzuleiten. Um diese Ableitung für beliebige thermische Systeme durchzuführen — *Boltzmann* [5] (1871) —, war nötig, z. B. auch für nicht ideale Gase auszurechnen, wie sich bei unendlich langsamen Zustandsänderungen ein mitgeteiltes Wärmequantum aufteilt zwischen Vermehrung der translatorisch und inneren kinetischen Energie und der verschiedenen potentiellen Energien der Gasmoleküle. Dazu war aber eben der im Text angeführte Verteilungsansatz notwendig.

37) Wegen ihrer näheren Definition, durch welche Gl. (3) erst einen bestimmten Sinn erhält, vgl. Anm. 111.

38) Wir beschränken uns hier auf den Fall, wo die wechselseitige potentielle Energie zweier verschiedener Moleküle aufeinander vernachlässigt werden kann.

wo

$$(3''') \quad c^2 = u^2 + v^2 + w^2.$$

Der Vergleich mit (1) zeigt, dass in Bezug auf die *Geschwindigkeitsverteilung* (3'') mit dem *Maxwellschen Ansatz* übereinstimmt. — Dementsprechend hat man den Ansatz (3) als *Maxwell-Boltzmannsches Verteilungsgesetz* bezeichnet³⁹⁾.

5. Ableitungsversuche der Häufigkeitsansätze zweiter Art aus denen erster Art. Die zuletzt angeführten Häufigkeitsansätze von *Maxwell* und *Boltzmann* bedürfen offenbar in noch viel höherem Grad einer Rechtfertigung, als die unter a) geschilderten *Gleichhäufigkeitsansätze*. In der Tat publizierten *Maxwell* und *Boltzmann* ihre Verteilungsgesetze nicht geradezu als hypothetische Ansätze⁴⁰⁾, sondern als *Endergebnisse systematischer Ableitungen*.

Diejenige Ableitung, die *Maxwell* in seiner ersten gastheoretischen Arbeit⁴¹⁾ skizzierte, wurde von ihm selbst später als unbefriedigend verworfen (vgl. ihre Darstellung und Kritik in V 8, Nr. 7).

Die folgenden Ableitungsversuche *Maxwells* und *Boltzmanns* erreichten einen ersten Abschluss im *H-Theorem*. Sie durchliefen dabei folgende Entwicklungsstufen:

Maxwell (1866)⁴²⁾. Für ein einatomiges Gas, auf das keine äusseren Kräfte wirken, erfüllt die *Maxwellsche Verteilung* die Forderung des *Wärmegleichgewichtes*⁴³⁾: sie erhält sich nämlich gegenüber den *Zusammenstössen der Moleküle stationär aufrecht*⁴⁴⁾.

39) Der Ansatz (3'') enthält unter anderem schon folgende Aussagen: a) in allen Stellen des Gefässes trifft man dieselbe prozentuale Verteilung der Absolutgeschwindigkeiten an — also auch dieselbe mittlere kinetische Energie (Temperatur). — b) Alle Geschwindigkeitsrichtungen sind gleich häufig vertreten, obwohl jetzt — vgl. Anm. 35 — die vertikale Richtung ausgezeichnet ist. — c) Die barometrische Höhenformel. — Besonders gegen die Aussage a) hat *Loschmidt* [1] polemisiert. Er versuchte zu beweisen, dass im Gleichgewichtszustand das Gas unten heisser, oben kälter sein müsse. Vgl. *Boltzmanns* Antwort [8, 11].

40) Vgl. übrigens den Ansatz, den *Maxwell* [2] ohne Beweisversuch aufstellt für die anisotrope Geschwindigkeitsverteilung in Gasen mit stationärer Deformationsbewegung:

$$f = AC^{-(\dots)} - (B_1 u^2 + B_2 v^2 + B_3 w^2).$$

41) *Maxwell* [1]. Er verwirft diesen Beweis in der Arbeit [2].

42) *Maxwell* [2].

43) Vgl. V 8, Nr. 6.

44) Jeder *Zusammenstoss* wirft zwei Moleküle aus ihren anfänglichen Bewegungszuständen in zwei neue. *Maxwell* zeigt: Im Falle der *Maxwellschen Geschwindigkeitsverteilung* werden in jedem Zeitelement in jedes Geschwindig-

Boltzmann (1868—71)⁴⁵). In einem mehratomigen Gas, auf dessen Moleküle ein äusseres Kraftfeld wirkt, erhält sich die *Maxwell-Boltzmannsche* Verteilung stationär aufrecht.

Boltzmann (1872, als eine der Folgerungen des *H*-Theorems)⁴⁶):

Die *Maxwell-Boltzmannsche* Verteilung ist die *einzig*e, welche sich stationär aufrecht erhalten kann⁴⁷), und jede andere geht unter der Wirkung der Zusammenstösse schliesslich in sie über.

Bezüglich der Grundlagen der angeführten Untersuchungen heben wir folgendes hervor:

1. Der Kalkül macht von den mechanischen Eigenschaften des Gasmodells einen wenigstens *partiellen* Gebrauch: er benutzt die Gesetze für den Zusammenstoss zweier Moleküle, um zu bestimmen, in welche Zustandsgebiete $\Delta\tau$ zwei Moleküle geworfen werden, wenn sie vor dem Zusammenstoss in vorgegebenen Zustandsbereichen lagen und auch der Typus des Zusammenstosses festgelegt war.

2. Der Kalkül stützt sich auf einige Gleichhäufigkeitsansätze von der in Nr. 3 angeführten Art. Insbesondere benützt er als Zahl der Zusammenstösse verschiedener Art im Zeitelement Δt einen Ansatz, der im wesentlichen mit dem dort auseinandergesetzten *Stosszahlansatz* identisch ist.

Für den Ausbau der Häufigkeitsansätze, die der kinetischen Gastheorie zugrunde liegen, leisten also die angeführten Untersuchungen zuletzt folgendes: Unter *teilweiser* Ausnützung der mechanischen Eigenschaften des Gasmodelles *beweisen* sie Behauptungen über die relative Häufigkeit *nicht* gleichberechtigter Vorkommnisse (*Maxwell-Boltzmann-Ansatz*), indem sie dem Kalkül gewisse Gleichhäufigkeitsansätze (bes. den *Stosszahlansatz*) als *Voraussetzung* zugrunde legen.

Damit erhält der *Stosszahlansatz* eine dominierende Stellung. Die *Kritik des Stosszahlansatzes* selbst und die Revision der auf ihn

keitsgebiet ebensoviele Moleküle *hineingeworfen* als aus ihnen *herausgeworfen* werden.

45) *Boltzmann* [2, 3].

46) *Boltzmann* [6, 7]. Über das *H*-Theorem selbst vgl. Nr. 6 u. 14. Die Darstellung in V 8 Nr. 11 weicht bezüglich der Formulierung der Voraussetzungen und des Resultates wesentlich von jenen Originalarbeiten ab.

47) Allerdings hatte schon *Maxwell* [2] (1866) einen Beweis skizziert dafür, dass die *Maxwellsche* Verteilung die *einzig*e ist, die sich stationär aufrecht erhält. *Boltzmann* [6] (im Beginn von Kap. I) zeigte aber, dass dieser Beweisversuch wegen eines Versehens hinfällig ist. Viel später (1887) gelang es *Boltzmann* (vgl. *Gastheorie*, Bd. II, § 93), die *Maxwellsche* Beweismethode vollständiger durchzuführen. Doch ist das Verfahren des *H*-Theorems darin überlegen, dass es auch noch die zeitliche Ausbildung der *Maxwellschen* Verteilung umfasst.

aufgebauten Folgerungen bleiben der folgenden Entwicklungsphase vorbehalten⁴⁸⁾).

Zwischenstück: Mit Rücksicht auf einige spätere Erörterungen empfiehlt es sich an einem aufs Äusserste vereinfachten Modell zu erläutern, welche Stellung der Stosszahlansatz in den zuletzt erwähnten *Maxwell-Boltzmannschen* Untersuchungen einnimmt.

In der unbegrenzten Zeichenebene bewege sich eine grosse, aber *endliche* Zahl (N) von materiellen Punkten: die „*P*-Moleküle“. Sie seien für einander vollständig durchdringlich. Sie bewegen sich kräftefrei, ausser dass sie *elastische* Zusammenstösse mit den nun einzuführenden *Q*-Molekülen erfahren. — Die „*Q*-Moleküle“ sind Quadrate von der Seitenlänge a , in *unendlicher* Zahl regellos über die unendliche Zeichenebene verteilt, und zwar *unbeweglich* (starr befestigt), auf jedes grössere Gebiet sollen nahe gleichviel entfallen, die mittlere Distanz A der nächstbenachbarten soll gross gegen a sein, und *die Diagonalen jedes Q-Moleküles seien exakt parallel der x- resp. y-Axe.*

Zur Zeit t_0 mögen alle *P*-Moleküle dieselbe Absolutgeschwindigkeit c und nur die folgenden vier Bewegungsrichtungen besitzen:

$$(1) \rightarrow \quad (2) \uparrow \quad (3) \leftarrow \quad (4) \downarrow$$

Wegen der Unbeweglichkeit der *Q*-Moleküle und der *exakten* Orientierung ihrer Diagonalen wird diese Verfügung sich dauernd aufrecht erhalten. — *Hingegen ändern sich durch die Stösse, welche die P-Moleküle an den Q-Molekülen erfahren, die Zahlen*

$$f_1, f_2, f_3, f_4,$$

die angeben, wie viele Moleküle in einem bestimmten Zeitpunkt die angeführten vier Bewegungsrichtungen besitzen: es ändert sich die „Geschwindigkeitsverteilung“.

Das Analogon zur *Maxwellschen*-Verteilung bildet hier die Verteilung:

$$(5) \quad f_1^0 = f_2^0 = f_3^0 = f_4^0 = \frac{N}{4}.$$

Es handelt sich also um den Nachweis, dass unter der Wirkung der Zusammenstösse ein sukzessiver Ausgleich der Zahlen f_i stattfindet, und dass die Verteilung (5) sich aufrecht erhält, sobald sie einmal eingetreten ist.

$N_{12} \Delta t$ bezeichne die Zahl der *P*-Moleküle, die im Zeitelement Δt durch einen Zusammenstoss aus der Bewegungsrichtung (1) in die Richtung (2) geworfen werden. Es sind das offenbar alle und nur diejenigen Moleküle, welche zu Beginn des Zeitelementes Δt zugleich folgende beiden Bedingungen erfüllen:

A. Sie besitzen die Bewegungsrichtung 1.

B. Sie liegen in irgendeinem der Streifen S (Fig. 1). [An jedes der unendlich vielen *Q*-Moleküle ist ein solcher Streifen angelegt zu denken.]

Die Angabe der Zahlen f_1, f_2, f_3, f_4 , genügt offenbar noch nicht, um zu bestimmen, wie viele *P*-Moleküle ausser der Bedingung A) auch noch die Be-

48) Der hypothetische Charakter des Stosszahlansatzes wurde lange Zeit durchaus nicht empfunden. Zum Beleg vgl. in Boltzmann [4] (1871) die Schlussbemerkung: „... so habe ich in jener Abhandlung“ — gemeint ist die auf dem Stosszahlansatz basierte Abhandlung [3] — „den weitläufigeren, aber von jeder Hypothese freien Weg eingeschlagen.“

dingung B) erfüllen. — Das Analogon zu dem mehrfach genannten *Stosszahlansatz* besteht nun in folgender *Behauptung*:

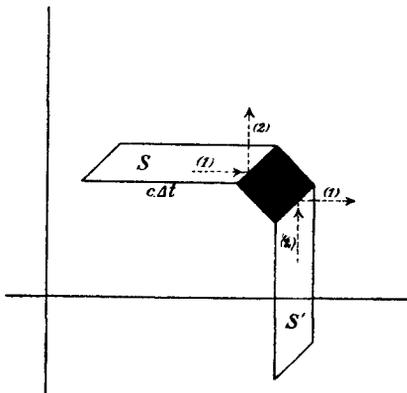


Fig. 1.

Von den P -Molekülen jeder einzelnen Bewegungsrichtung entfällt auf die Streifen S ein solcher Bruchteil, als dem Verhältnis der Gesamtfläche aller S zur totalen freien Fläche entspricht. Dieses Verhältnis sei bezeichnet mit

$$(6) \quad k \cdot \Delta t.$$

Danach würden im Zeitelement Δt

$$(7) \quad N_{12} \Delta t = f_1 \cdot k \Delta t$$

Moleküle von (1) nach (2) geworfen; analog

$$(8) \quad N_{21} \Delta t = f_2 \cdot k \Delta t$$

im selben Zeitelement Δt umgekehrt von (2) nach (1). (Hier sind die Streifen S durch die flächengleichen Streifen S' — Fig. 1 — zu ersetzen.)

Die Gegenüberstellung der Gleichung (7) und (8) zeigt unmittelbar, dass bei den Stößen vom obigen Typus das grössere f an das kleinere f während Δt in Summe

$$(9) \quad |f_1 - f_2| \cdot k \Delta t$$

Moleküle verliert. — Analog für jedes andere Paar von Stosstypen.

Wenn bei der Berechnung der Zahlen N_{12} , N_{21} , N_{23} , N_{32} etc. für jedes Zeitelement Δt immer wieder der Stosszahlansatz (7) zugrunde gelegt wird, so erhält man eine monotone Abnahme für die Unterschiede der Zahlen f_1 , f_2 , f_3 , f_4 . (Einseitige Annäherung an Verteilung 5.)

6. Das Boltzmannsche H -Theorem: Die kinetische Deutung einseitig verlaufender Prozesse⁴⁹⁾. Die Kritik des Stosszahlansatzes und seiner Folgerungen setzte ein, sobald man es als Paradoxon empfand, dass die durchaus *reversiblen* Gasmodelle der kinetischen Theorie imstande sein sollen, wesentlich einseitig verlaufende, *irreversible* Prozesse zu deuten. Nun wurde gerade durch das *Boltzmannsche H -Theorem* das Studium der nichtstationären⁵⁰⁾, irreversiblen Prozesse in den Vordergrund gestellt: um zu zeigen, wie jede Nicht-*Maxwellsche* Verteilung sich einseitig der *Maxwellschen* nähert, fasst dieses Theorem alle dabei stattfindenden Einzelprozesse (darunter Wärmeleitung und innere Reibung) zu einem einzigen, *einseitig verlaufenden* Totalprozess zusammen und gipfelt in der *kinetischen Deutung des Postulats der*

49) Boltzmann [6, 7, 16]; Lorentz [1] (1887).

50) Allerdings hatten schon viel früher *Clausius* und *Maxwell* Reibung, Wärmeleitung und Diffusion kinetisch gedeutet. Da sie sich aber auf *stationäre* Fälle beschränkten, so trat dabei das im Text angedeutete Paradoxon noch nicht zum Bewusstsein.

*Thermodynamik, dass bei solchen irreversiblen Prozessen die Entropie einseitig zunimmt*⁵¹⁾.

Boltzmann stellt der Entropie eine bestimmte eindeutige Funktion der jeweiligen Zustandsverteilung der Moleküle gegenüber, die sogenannte H -Funktion⁵²⁾. Für eine Zustandsverteilung, die von der *Maxwell-Boltzmannschen* zunächst beliebig verschieden sein kann, bezeichne $f \cdot \Delta\tau$ die Zahl derjenigen Moleküle, deren Zustand innerhalb des kleinen Variabilitätsbereiches $\Delta\tau$ ⁵³⁾ liegt. Dann ist die Funktion H definiert durch

$$(10) \quad H = \sum f \log f \cdot \Delta\tau,$$

die Summe⁵⁴⁾ erstreckt über alle überhaupt möglichen Bereiche $\Delta\tau$.

Der Kalkül des H -Theorems liefert eine *einseitige Abnahme* der Grösse H mit wachsender Zeit unter der Wirkung der Zusammenstösse: Wenn das sich selbstüberlassene Gasmodell zu den Zeiten $\dots t_1, t_2, t_3 \dots t_n \dots$ die Bewegungsphasen

$$(11) \quad \dots \Gamma_1, \Gamma_2 \dots \Gamma_{n-1}, \Gamma_n \dots$$

durchläuft, so gelten für die zugehörigen Werte der Grösse H die Ungleichungen

$$(12) \quad \dots H_1 \geq H_2 \dots \geq H_{n-1} \geq H_n \dots$$

und zwar gelten die Gleichheitszeichen dann und nur dann, wenn die *Maxwell-Boltzmannsche* Verteilung eingetreten ist^{54*)}. Die Grösse H verhält sich also in Bezug auf die zeitliche Änderung wie die negativ genommene Entropie⁵⁵⁾.

51) Vgl. zu diesem Postulat Nr. 17.

52) In seinen ersten Publikationen über das H -Theorem bezeichnet *Boltzmann* diese Funktion noch mit E (Entropie).

53) Wegen der näheren Definition von $\Delta\tau$, durch die Gl. 10 erst einen bestimmten Sinn erhält, vgl. Anm. 111.

54) $\Delta\tau$ wird gewöhnlich als Differential geschrieben und entsprechend die Summe als mehrfaches Integral. Vgl. dazu *Boltzmann* [6 — Kap. II] [10 — Kap. II], ferner Nr. 12e und Anm. 110.

54*) Vgl. V 8, Nr. 11. Im Beispiel: Nr. 5 (Zwischenstück) bleibt H konstant, sobald $f_1 = f_2 = f_3 = f_4$ geworden ist.

55) In der Thermodynamik ist die Entropie nur für Gleichgewichtszustände definiert. *Boltzmann* hat nun für eine sehr allgemeine Klasse von Gasmodellen durch Auswertung der Funktion H nachgewiesen — [6 — Kap. VI] [10 — Kap. V], auch Gastheorie I, p. 139 —, dass sie für Gleichgewichtszustände bis auf eine additive Konstante mit der *negativ genommenen* Entropie zusammenfällt. Für *Nicht-Gleichgewicht* ist ($-H$) eine Verallgemeinerung der thermodynamischen Entropie. Über die *kombinatorische* Bedeutung der Grösse H vgl. Nr. 12d.

7. Die Einwände gegen das Irreversibilitätsresultat.

7a. Der Loschmidtsche Umkehrerwand (1876)⁵⁶. Für zwei Bewegungsphasen Γ_s und Γ'_s mögen alle Moleküle 1. gleiche Lagen, 2. entgegengesetzt gleiche Geschwindigkeiten besitzen. Sind H_s und H'_s die entsprechenden Werte der H -Funktion, so folgt unmittelbar aus der Definition (10)⁵⁷), dass

$$(13) \quad H'_s = H_s.$$

Nun ist ferner das Gasmodell ein konservativ-mechanisches System. Ist es somit einer Bewegung fähig, die durch die Phasenreihe (11) führt, so ist es genau ebenso einer Bewegung fähig:

$$(14) \quad \dots \Gamma'_n, \Gamma'_{n-1} \dots \Gamma'_2, \Gamma'_1 \dots$$

Bei dieser Bewegung gilt dann wegen (13) und (12):

$$(15) \quad \dots H'_n \leq H'_{n-1} \dots \leq H'_2 \leq H'_1 \dots$$

Zu je einer Bewegung des Modells, bei der H von H_1 auf H_n abnimmt, existiert also eine Bewegung, bei der H in genau umgekehrter Weise von H_n auf H_1 anwächst^{57a)}.

7b. Der Zermelosche Wiederkehrerwand⁵⁸). E. Zermelo hat durch Heranziehung eines mechanischen Theorems von H. Poincaré⁵⁹) gezeigt: Das übliche kinetische Modell eines vollständig und dauernd isolierten Gases verhält sich quasiperiodisch. Ausführlicher: Die Bewegung des Modelles liefere von t_1 bis t_n die Phasenreihe (11), bei der H von einem relativ hohen Wert H_1 auf einen kleinen Wert H absinkt. Es wird dann nach einer endlichen⁶⁰) (wenn auch enorm langen⁶¹)

56) Loschmidt [1].

57) Dazu muss man auf die strenge Definition von $\Delta\tau$ zurückgreifen. Leicht verifizierbar für Beispiel (3') und besonders für Beispiel von Nr. 5 (Zwischenstück). Dort ist $H = f_1 \lg f_1 + \dots + f_4 \lg f_4$, ferner $f'_1 = f_3$, $f'_2 = f_4$, $f'_3 = f_1$, $f'_4 = f_2$, also $H' = H$.

57a) Wenn man im Beispiel Nr. 5 (Zwischenstück) im Moment t_n die Geschwindigkeiten aller P -Moleküle invertiert, so würde die verhältnismässig ausgeglichene Geschwindigkeitsverteilung sich allmählich wieder zurückverwandeln in mehr unausgeglichene.

58) Zermelo [1] (1896). Dieser Wiederkehrerwand wird neuerdings häufig nach Gibbs „Statist. Mechanik“ Kap. 12 zitiert, wo Zermelo nicht erwähnt ist.

59) Poincaré [1]. Ausführliche Darlegung der Gültigkeitsbedingungen bei Boltzmann [20].

60) Unter allen Bewegungen des Systems sind im allgemeinen auch derartig asymptotisch verlaufende enthalten, dass sie sich nicht der obigen Charakterisierung fügen. Ihre Mannigfaltigkeit ist aber mindestens um eine Einheit niedriger als die Mannigfaltigkeit aller Bewegungen. Aus diesem Grunde kommen solche Ausnahmebewegungen für den vorliegenden Streit nicht in Betracht. Vgl. Boltzmann [20]. Gibbs, Statist. Mech., Kap. XII.

Zeit in der ungestört weiter verlaufenden Bewegung eine Phasenfolge (15^a)

$$\dots (\Gamma_1), (\Gamma_2) \dots (\Gamma_{n-1}), (\Gamma_n) \dots$$

vorkommen, die in allen Daten beliebig nahe mit der Phasenfolge (11) übereinstimmt. Es werden dabei die H -Werte

$$(16) \quad \dots (H_1), (H_2) \dots (H_{n-1}), (H_n) \dots$$

durchlaufen, wo (H_s) sehr nahe gleich H_s ist. Wegen $H_1 > H_n$ und (H_1) nahe gleich H_1 folgt

$$(17) \quad (H_1) > H_n.$$

Im Verlauf der Bewegung von der Phase Γ_n bis zur Phase (Γ_1) hat also entgegen der obigen Formulierung des H -Theorems, die Funktion H wieder grössere Werte angenommen.

8. Abschliessende Bemerkung. Die *ausnahmslos* einseitige Abnahme von H (ausnahmslos einseitige Annäherung an die *Maxwellsche* Verteilung) errechnet sich nur dadurch, dass im Kalkül des H -Theorems für jedes Δt *ausnahmslos* der *Stosszahlansatz* wiederholt wird. Somit richten sich der Umkehr- und Wiederkehrerwand vor allem gegen ihn⁶²).

61) Versuch einer numerischen Abschätzung bei Boltzmann [18, 19].

62) Vgl. z. B. Burbury [Treatise § 39] (1899); Lippmann [1] (1900); Liénard [1] (1903). — Die dort entwickelte Kritik des Stosszahlansatzes lässt sich folgendermaassen an dem in 5 (Zwischenstück) skizzierten Modell erläutern: Wir greifen aus einer längeren ungestörten Bewegung das Zeitelement Δt heraus und betrachten in der exakt umgekehrten Bewegung das entsprechende Zeitelement. Sei für die direkte Bewegung: f_1, f_2, f_3, f_4 die Geschwindigkeitsverteilung vor Δt ; $\bar{f}_1, \bar{f}_2, \bar{f}_3, \bar{f}_4$ die Geschwindigkeitsverteilung nach Δt . Sei $N_{12}\Delta t$ die Zahl der (1, 2)-Stösse während Δt . Sei analog für die umgekehrt laufende Bewegung: f'_1, f'_2, f'_3, f'_4 die Geschwindigkeitsverteilung vor Δt und $N'_{21}\Delta t$ die Zahl der (2, 1)-Stösse während Δt . Da die beiden Vorgänge, abgesehen von dem Bewegungssinn der P -Moleküle, identisch sind, so folgt:

$$(a) \quad f'_1 = \bar{f}_3, f'_2 = \bar{f}_4, f'_3 = \bar{f}_1, f'_4 = \bar{f}_2$$

und

$$(b) \quad N'_{21}\Delta t = N_{12}\Delta t.$$

Würde man sowohl für die direkte als auch für die inverse Bewegung den Stosszahlansatz machen, so ginge die Gl. (b) über in (vgl. Gl. 7 und 8):

$$(c) \quad f'_2 \cdot k \cdot \Delta t = f_1 k \cdot \Delta t.$$

Also müsste wegen (a) gelten:

$$(d) \quad \bar{f}_4 = f_1.$$

Diese Gleichung wird aber durchaus nicht erfüllt sein, wenn im herausgegriffenen Zeitintervall die Geschwindigkeitsverteilung $f_1 \neq f_2 \neq f_3 \neq f_4$ noch stark unausgeglichen war. — *Es ist also ausgeschlossen, dass im Fall einer noch unausgeglichenen Geschwindigkeitsverteilung die Stösse während des* (aus einer

Die Weiterentwicklung baute nun die modifizierte, „statistische“ Auffassung des *H-Theorems* auf ganz andere Grundlagen auf, wobei der Stosszahlansatz zunächst vollständig ausgeschaltet erscheint.

Dieser Entwicklung folgend, giebt der nächste Abschnitt zunächst die Grundlagen (Nr. 9—14) und die Formulierung der neuen Auffassung (Nr. 15 u. 17) und nimmt nur erst anhangsweise die Frage auf, wie nun innerhalb der statistischen Auffassung der Stosszahlansatz weiter zu bilden wäre (Nr. 18).

II. Die moderne Fassung statistisch-mechanischer Untersuchungen (Kinetostatistik des Gasmodells).

9. Mechanische Eigenschaften des Gasmodells.

9a. Das Gasmodell und seine Phase. Das Gasmodell bestehe aus N untereinander gleichen mehratomigen Molekülen von je r Freiheitsgraden⁶³). Unter der (Bewegungs-) Phase des Gasmodells zur Zeit t sei verstanden der Inbegriff der folgenden $2rN$ Daten, welche die gleichzeitige Konfiguration und Bewegung aller N Moleküle *exakt* festlegen:

$$(18a) \quad q_1^1, q_2^1 \dots q_r^1; q_1^2 \dots q_r^2; \dots q_1^N, q_2^N \dots q_r^N$$

generalisierte Koordinaten,

$$(18b) \quad p_1^1, p_2^1 \dots p_r^1; p_1^2 \dots p_r^2; \dots p_1^N, p_2^N \dots p_r^N$$

generalisierte Momente⁶⁴).

Die oberen Indices $1 \dots N$ beziehen sich auf die Moleküle, die unteren Indices $1 \dots r$ auf die Freiheitsgrade im Molekül⁶⁵).

Es sei

$$(19) \quad \Phi = \Phi(q) \quad \text{die potentielle Energie,}$$

$$(20) \quad L = L(q, p) \quad \text{die kinetische Energie,}$$

$$(21) \quad E = L + \Phi \quad \text{die totale Energie}$$

des Gasmodelles in der gegebenen Phase.

Die Atombewegungen verändern die Konfigurationen der Atome

(längeren ungestörten Bewegung herausgegriffenen) Zeitelements Δt sowohl für die direkte als auch für die inverse Bewegung dem Stosszahlansatz genügen. Mindestens für eine der beiden Bewegungen muss ihre Anzahl vom Stosszahlansatz abweichen.

63) Vgl. V 8, Nr. 26 oder Boltzmann, Gastheorie II, p. 62. — Der allgemeinere Fall mehrerer Sorten von Molekülen sei beiseite gelassen.

64) p_s^k definiert durch $p_s^k = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_s^k}$, also im Falle kartesischer Koordinaten: $p = m\dot{x}$. Vgl. IV 1 (A. Voss).

65) Boltzmann, Gastheorie II, §§ 44, 45.

$(q_1^1 \dots q_r^N)$; die äusseren Kräfte, die Kräfte zwischen den Atomen desselben Moleküles und die Kräfte, die bei jedem Zusammenstoss wirksam werden, verändern die Geschwindigkeiten (also auch die Momente $p_1^1 \dots p_r^N$). Die entsprechende, fortlaufende Veränderung der Phase des Gasmodells wird zusammenfassend durch die *Hamilton*-kanonischen Bewegungsgleichungen ausgedrückt⁶⁶⁾:

$$(22) \quad \frac{dq_s^k}{dt} = \frac{\partial E}{\partial p_s^k}, \quad \frac{dp_s^k}{dt} = - \frac{\partial E}{\partial q_s^k}.$$

Soweit nicht ausdrücklich das Gegenteil bemerkt ist, soll für alle folgenden Erörterungen die Voraussetzung festgehalten werden, dass *das äussere Kraftfeld sich im Verlauf der Zeit nicht verändert*⁶⁷⁾.

Dann hängt E nur von den q, p und nicht explicit von t ab; das gleiche gilt dann also für die Grössen

$$\frac{dq_s^k}{dt} \quad \text{und} \quad \frac{dp_s^k}{dt}.$$

Es lassen sich in diesem Falle bekanntlich die $2rN$ Integrale der Gleichungen (22) auf die Form bringen:⁶⁸⁾

$$(23a) \quad \varphi_1(q, p) \equiv E(q, p) = c_1,$$

$$(23b) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi_2(q, p) = c_2, \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \\ \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot \end{array} \right.$$

$$(23c) \quad \left\{ \begin{array}{l} \varphi_{2rN-1}(q, p) = c_{2rN-1}, \\ \varphi_{2rN}(q, p) = c_{2rN} + t. \end{array} \right.$$

9b. Der Phasenraum des Gasmodells (Γ -Raum). Die $2rN$ Grössen (18a) und (18b), welche die jeweilige Phase des Gasmodells charakterisieren, denken wir uns abgebildet durch die $2rN$ kartesischen Koordinaten eines Bildpunktes G in einem Γ -Raum von $2rN$ -Dimensionen⁶⁹⁾. Während sich das Gasmodell gemäss den Gl. (22) bewegt,

66) Vgl. IV 1 (A. Voss).

67) Ein Gas sei in einen Zylinder mit Stempel eingeschlossen, und es komme überdies die Wirkung irgendeines kontinuierlichen Kraftfeldes in Betracht. So lange der Stempel nicht bewegt und jenes Kraftfeld nicht verändert wird, ist obige Bedingung erfüllt. Sie wird aber z. B. durch die Bewegung des Stempels (Stempelwirkung als elastisches Kraftfeld aufgefasst) durchbrochen; wir *wirken* auf das Gas, indem wir das auf die Moleküle angreifende Kraftfeld zeitlich verändern. Vgl. dazu Nr. 23b.

68) Dividiert man nämlich z. B. die $(2rN-1)$ ersten unter den Gl. 22 durch die letzte, so erhält man $2rN-1$ von t und dt freie Differentialgl., die ebensoviele zeitfreie Integrale (23a) und (23b) liefern. Aus der letzten unter den Gl. 22 kann man t durch eine Quadratur bestimmen (23c).

wandert sein Phasenbildpunkt G^{70}) auf einer bestimmten Bahn⁷¹⁾ durch den Γ -Raum. Ihre Gestalt und Lage wird festgelegt durch die $2rN - 1$ zeitfreien Integrale (23a) und (23b): Die einzelne G -Bahn liegt in ihrem ganzen Verlauf auf der „Energiefläche“ $E(q, p) = c_1$, und sie ist der eindimensionale Schnitt, dieser $(2rN - 1)$ -dimensionalen Hyperfläche mit den $(2rN - 2)$ anderen Hyperflächen:

$$\varphi_2 = c_2 \dots, \varphi_{2rN-1} = c_{2rN-1}.$$

Das Integral (23c) bestimmt die Zeiten, zu denen der G -Punkt die verschiedenen Punkte der G -Bahn durchläuft⁷²⁾.

Irgendeine, den Grössen q, p auferlegte Ungleichung (A) grenze ein infinitesimal $2rN$ -dimensionales Gebiet (A) im Γ -Raume ab. Das Volumen⁷³⁾ $[A]$ des Gebietes (A) werde dann definiert durch das Integral

$$(24) \quad [A] = \int_{(A)} \dots \int dq_1^1 \dots dp_r^N.$$

Eine Ungleichung (A) grenze auf der Hyperfläche $E(q, p) = c_1$ ein $(2rN - 1)$ -dimensionales Gebiet $(A, E)^{(-1)}$ ab. Der Inhalt $[A, E]^{(-1)}$ des infinitesimalen Gebietes $(A, E)^{(-1)}$ werde definiert durch das Integral

$$(25)^{74)} \quad [A, E]^{(-1)} = \frac{Q}{\frac{\partial E}{\partial s_{2rN}}} \int \dots \int ds_1 \dots ds_{2rN-1}.$$

69) Vgl. Anm. 109 über das Verhältnis von Γ (Gas-Phasen)-Raum zu μ (Molekül-Phasen)-Raum.

70) G möge einen laufenden Bildpunkt bezeichnen, der die Phasenänderung eines Gasmodells verfolgt; Γ hingegen den festen Bildpunkt eines festgehaltenen (q, p) -Werte-Systems.

71) Die Gleichungen (22) ordnen jedem Punkte Γ eine Fortschreitungsrichtung zu, in der er von G -Punkten durchlaufen wird. Wenn, wie wir annehmen, das Kraftfeld nicht explizit von t abhängt, so sind diese über den Γ -Raum ausgebreiteten Fortschreitungsrichtungen für alle Zeiten dieselben. Sie lassen sich deswegen zu $\infty^{(2rN-1)}$ starren G -Bahnen zusammenfassen. Wegen der Eindeutigkeit der dynamischen Gleichungen geht — von singulären Stellen abgesehen — durch jeden Γ -Punkt nur eine G -Bahn.

72) Haben für zwei Bewegungen die Grössen $c_1 \dots c_{2rN-1}$ dieselben Werte und sind nur c_{2rN} um Δc_{2rN} verschieden, so durchlaufen die beiden entsprechenden G -Punkte dieselbe G -Bahn, nur mit der konstanten Zeitdifferenz Δc_{2rN} . Das Zeitmittel irgendeiner Funktion $\psi(q, p)$ der Phase, gebildet von $t = -\infty$ bis $t = +\infty$, ist also für beide Bewegungen gleich. Vgl. Fussn. 88°.

73) Eine eingehendere Darlegung über „Volumen“, „Inhalt“ usw. im Γ -Raum vgl. bei Lorentz [1].

74) Für den dreidimensionalen Raum würde man haben:

$$[A, E]^{(-1)} = \frac{1}{\cos(N, z)} \int \int \int dx dy; \quad \cos(N, z) = \frac{\frac{\partial E}{\partial z}}{\sqrt{\left(\frac{\partial E}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial E}{\partial z}\right)^2}}.$$

Hier bezeichnen $s_1 \dots s_{2rN}$ durchlaufend und in beliebiger Anordnung die Grössen $q_1^1 \dots p_r^N$. Das infinitesimale Integrationsgebiet $(A, E)^{(-1)}$ wird gebildet durch den Inbegriff der Werte, den die Variablen $s_1 \dots s_{2rN-1}$ annehmen können, wenn der Phasenpunkt auf das Gebiet $(A, E)^{(-1)}$ beschränkt ist⁷⁵). Endlich ist Q zur Abkürzung gesetzt für:

$$(25a) \quad Q = \sqrt{\left(\frac{\partial E}{\partial s_1}\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial E}{\partial s_{2rN}}\right)^2}.$$

Wegen der infinitesimalen Ausdehnung des Gebietes durfte der Integrand vor das Integralzeichen genommen werden.

9c. Das Liouvillesche Theorem. Die G -Punkte, welche zur Zeit t_0 ein infinitesimales $2rN$ -dimensionales Γ -Gebiet (A_0) vom Volumen $[A_0]$ zusammensetzen, erfüllen im Lauf ihrer Bewegung zu den Zeiten $t_1, t_2 \dots t_s \dots$ die Gebiete $(A_1) \dots (A_s)$ mit dem respektiven Volumen $[A_1] \dots [A_s]$. — Aus der besonderen Gestalt der Gl. 22, welche die Strömung der G -Punkte beherrschen, ergibt sich die Folgerung, dass für eine beliebige Wahl⁷⁶) von (A_0) gilt:

$$(26) \quad [A_0] = [A_1] = \dots [A_s].$$

Das Liouvillesche Theorem:⁷⁷) Die durch die Gl. 22 im Γ -Raum festgelegte Strömung der G -Punkte erzeugt eine kontinuierliche Punkt-

75) Das Integrationsgebiet $(A, E)^{(-1)}$ kann angesehen werden als die Projektion des Gebietes $(A, E)^{(-1)}$ auf den ebenen Raum: $s_{2rN} = 0$.

76) Im Gegensatz zur folgenden Gleichung (27) ist hier nicht nötig, sich auf infinitesimale Gebiete zu beschränken.

77) Beweis: Aus den Gl. 22 folgt:

$$(A) \quad \frac{\partial \dot{q}_s^k}{\partial q_s^k} + \frac{\partial \dot{p}_s^k}{\partial p_s^k} = 0.$$

Summiert man über alle (rN) Freiheitsgrade, so erhält man für die Strömung der G -Punkte eine Gleichung (B), die analog ist zu

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0$$

der Inkompressibilitätsbedingung in der Eulerschen Form. Von ihr geht man leicht über zur Lagrangeschen Form der Inkompressibilitätsgleichung:

$$(B) \quad \frac{\partial (q_1^1, \dots, p_r^N)}{\partial (q_{10}^1, \dots, p_{r0}^N)} = 1,$$

womit dann die im Text formulierte Behauptung bewiesen ist. Siehe Boltzmann, Gasth. I, § 26; Gibbs, Statist. Mech., Kap. 1. Die Gl. (A) tritt zuerst auf bei Liouville, J. de math. 3 (1838), p. 348. Sie wurde von Jacobi (Vorles. u. Dynamik, p. 93) verwendet (letzter Multiplik.); die Deutung als Inkompressibilitätsgleichung in einem Γ -Raum und ihre Verwertung für die Gastheorie stammt von Boltzmann [2, 3].

transformation, die jedes $2rN$ -dimensionale Gebiet in ein volumengleiches Gebiet transformiert^{77a)}.

Verfolgt man analog die G -Punkte, welche zur Zeit t_0 ein infinitesimales, $(2rN - 1)$ -dimensionales Gebiet $(A, E)_0^{(-1)}$ vom Inhalt $[A, E]_0^{(-1)}$ zusammensetzen, so erhält man als unmittelbare Folgerung aus Gl. (26) die Beziehung⁷⁸⁾:

$$(27) \quad \frac{[A, E]_0^{(-1)}}{Q_0} = \frac{[A, E]_1^{(-1)}}{Q_1} = \dots = \frac{[A, E]_s^{(-1)}}{Q_s}$$

9d. Stationäre Dichtenverteilungen im Γ -Raum⁷⁹⁾. Zur Zeit t_0 werde über den unbegrenzten Γ -Raum eine unendliche Menge von G -Punkten verteilt, und zwar derart, dass sich unter Zugrundelegung einer passenden Massbestimmung für jeden Punkt des Γ -Raumes eine bestimmte „räumliche“ Verteilungsdichte ϱ_0 ergibt⁸⁰⁾. — Wählt man

77a) Eine graphische Erläuterung dieses Theorems für Systeme von *einem* Freiheitsgrad (freier Fall und Pendelschwingung) bei *G. H. Bryan*, Phil. mag. (5) 37 (1895), p. 532. Würde als Γ -Raum statt des (q, p) -Raumes ein (q, \dot{q}) -Raum verwendet, so würden in einem solchen Raum die G -Punkte in konsekutiven Zeitpunkten Gebiete erfüllen, für die das Integral

$$\frac{\partial(p_1^1 \dots p_r^N)}{\partial(\dot{q}_1^1 \dots \dot{q}_r^N)} \int \dots \int d q_1^1 \dots d q_r^N d \dot{q}_1^1 \dots d \dot{q}_r^N$$

immer denselben Wert liefert. Da die Funktionaldeterminante im allgemeinen eine Funktion von $q_1^1 \dots q_r^N$ ist, die sich entlang der G -Bahn verändert, so würden also die G -Punkte in konsekutiven Zeitpunkten im allgemeinen verschieden grosse Volumina erfüllen. In bezug auf das *Liouville*-Theorem zeichnet sich also der (q, p) -Raum durch besondere Einfachheit aus. Vgl. Anm. 170.

78) Betrachtet man nämlich zwei unendlich benachbarte Energieflächen $E(q, p) = c_1$ und $E(q, p) = c_1 + \delta c_1$, so ändert sich ihr Abstand δN entlang einer G -Bahn umgekehrt proportional zu Q . Damit also das auf $(A, E)^{(-1)}$ aufgebaute dosenförmige Gebiet sein *Volumen*

$$[A, E]^{(-1)} \delta N$$

nicht ändere (Gl. 26), muss $(A, E)^{(-1)}$ sich gemäss der Gl. (27) dilatieren und kontrahieren.

79) Diese *stationären* Dichtenverteilungen besitzen eine Sonderstellung für *Wahrscheinlichkeitsansätze*. Vgl. Anm. 170 (d).

80) Die ∞ vielen G -Punkte repräsentieren ∞ viele identische Exemplare unseres Gasmodells, die zur Zeit t aus allen überhaupt denkbaren Phasen losgelassen werden und sich weiterhin *unabhängig voneinander* unter identischen Bedingungen (d. h. für alle ist $E(q, p)$ dieselbe Funktion) weiterbewegen. Die Fiktion solcher Scharen von ∞ vielen identischen unabhängigen *Gasmodellen* gestattet gewisse „*Wahrscheinlichkeitshypothesen*“ zu ersetzen durch statistische Festsetzungen. Sie wurde *explizit* zum erstenmal von *Maxwell* [3] (1878) formuliert und benutzt — und bei dieser Gelegenheit bezeichnete er Untersuchungen über solche Scharen von Gasmodellen als *statistisch-mechanische* (vgl. Anm. 3).

zur Zeit t_0 die Funktion $\varrho_0(q, p)$ ganz willkürlich, so wird im Allgemeinen bei der anschliessenden Strömung der G -Punkte die Dichte in jedem Γ -Punkte sich zeitlich verändern^{80a)}.

Aus (26) folgt, dass

$$(26') \quad \frac{d\varrho}{dt} = 0.$$

Die Verteilung der „räumlichen“ Dichte ϱ wird sich dann und nur dann gegenüber der Strömung (22) stationär aufrecht erhalten, wenn $\varrho_0(q, p)$ entlang jeder einzelnen G -Bahn konstant gewählt wurde (für verschiedene G -Bahnen darf man $\varrho_0(q, p)$ beliebig verschieden wählen); d. h. wenn $\varrho_0(q, p)$ die Form hat:

$$(28) \quad \varrho_0(q, p) = F(E, \varphi_2, \dots, \varphi_{2rN-1})$$

unter F eine beliebige eindeutige Funktion ihrer $2rN - 1$ Argumente verstanden⁸¹⁾.

Analog kann man eine Verteilung einer unendlichen G -Punkt-Menge über die $(2rN - 1)$ -dimensionale Hyperfläche $E(q, p) = c_1$ vornehmen, mit der „Flächendichte“ $\sigma_0(q, p)$. — Die hinreichende und notwendige Bedingung für die Stationarität dieser „Flächendichte“ σ ist gegeben durch⁸²⁾:

$$(29) \quad \sigma_0(q, p) = \frac{1}{Q(q, p)} F(\varphi_2 \dots \varphi_{2rN-1}).$$

Hier ist F eine beliebige eindeutige Funktion ihrer $(2rN - 2)$ Argumente, — Q definiert durch (25a), — (q, p) gebunden an die Bedingung $E(q, p) = c_1$.

Aber schon 7 Jahre vorher hatte Boltzmann [4] (1871) wesentlich mit diesen selben Schaaren operiert (vgl. Anm. 98).

80a) Weiterhin wird dann also eine solche Verteilung der ∞ vielen Gasexemplare über die verschiedenen Phasengebiete gesucht, dass in jedes Phasengebiet während dt ebensoviele Gasmodelle durch ihre Bewegung eintreten, als aus ihm in gleicher Zeit austreten.

81) $E, \varphi_2 \dots \varphi_{2rN-1}$ sind $2rN - 1$ voneinander unabhängige Funktionen der $2rN$ Parameter (q, p) , welche entlang jeder einzelnen G -Bahn konstant bleiben; jede andere Funktion, die der gleichen Forderung genügen soll, lässt sich also schon durch jene $(2rN - 1)$ Funktionen ausdrücken.

82) Nach Gl. (27) verändert sich der Inhalt eines infinitesimalen $(A, E)^{(-1)}$ proportional mit Q , während seine G -Punkte über die E -Fläche laufen. Dabei verändert sich also deren „Flächendichte“ σ derart, dass σQ einen konstanten Wert beibehält. Sollen sich also die $\sigma_0(q, p)$ stationär aufrecht erhalten, so muss von vornherein $\sigma_0 Q$ für alle Punkte einer und derselben G -Bahn ein und denselben Wert besitzen. Von einer G -Bahn zur andern darf er sich noch beliebig verändern.

10. Das Gasmodell als ergodisches System.

10a. Ergodische mechanische Systeme⁸³⁾. Es lassen sich mechanische Systeme von folgender Eigenschaft angeben: ihre Bewegungen verlaufen in ungeschlossenen G -Bahnen⁸⁴⁾, und zwar derart, dass die einzelne G -Bahn im Γ -Raum ein mehrdimensionales Gebiet überall dicht überdeckt⁸⁵⁾.

Unter Berufung auf dieses Vorkommnis haben *Boltzmann*⁸⁶⁾ und *Maxwell*⁸⁷⁾ eine Klasse von mechanischen Systemen durch die folgende Forderung definiert:

Die einzelne ungestörte Bewegung des Systems führt bei unbegrenzter Fortsetzung schliesslich „durch jeden Phasenpunkt hindurch“, der mit der mitgegebenen Totalenergie verträglich ist. — Ein mechanisches System, dass diese Forderung erfüllt, nennt *Boltzmann* ein *ergodisches System*⁸⁸⁾.

Aus dieser Definition ziehen *Boltzmann* und *Maxwell* unmittelbar die nachstehenden Folgerungen:

83) Man hat weiterhin immer die Begriffe und Bezeichnungen zu unterscheiden: a) Ergodisches System, b) Ergodische Dichtenverteilungen im Γ -Raum. Über die Beziehung, in der b) zu a) steht, vgl. Anm. 92.

84) *Boltzmann* [4. Kap. II] (1871) auch [15] (1886) führt unter anderen folgendes Beispiel an: Bewegung eines materiellen Punktes in der Ebene unter der Wirkung einer Anziehungskraft mit dem Potential $\frac{1}{2}(ax^2 + by^2)$, falls a zu b irrational ist — die ungeschlossenen Lissajousfiguren im Falle irrationalen Periodenverhältnisses. Der bewegte Punkt kommt bei seiner einzelnen Bewegung schliesslich jedem Punkt im Innern eines gewissen Rechteckes beliebig nahe.

85) Die Lissajousfigur des obigen Beispiels ist gewissermaassen die Projektion einer zugehörigen G -Bahn aus dem (x, y, u, v) -Raum auf die (x, y) -Ebene. Daher zeigt sie Selbstüberkreuzungen, die der zugehörigen G -Bahn selbst durchaus fehlen. In topologischer Beziehung kann man sich den Verlauf der letzteren verdeutlichen an einer ungeschlossenen geodätischen Linie auf der Oberfläche eines Torus: Ohne sich zu durchkreuzen, kommt sie jedem der ∞^2 Punkte (x, y, u, v) beliebig nahe, die den Gleichungen genügen:

$$\frac{m}{2}u^2 + \frac{ax^2}{2} = c_1, \quad \frac{m}{2}v^2 + \frac{by^2}{2} = c_2$$

(c_1 und c_2 die Energien, die man den beiden Teilschwingungen zur Zeit t_0 gab). Es fällt nicht schwer, rein geometrisch auch solche Kurvenschaaren zu definieren, dass die einzelne Kurve der Schaar z. B. jedem der ∞^3 Punkte im Innern des Torus beliebig nahe kommt.

86) *Boltzmann* [4] (1871), vgl. schon Schluss von [2] (1868).

87) *Maxwell* [3] (1878).

88) $\xi\gamma\sigma\nu$ = Energie, $\delta\delta\delta\sigma$ = Weg: Die G -Bahn geht durch alle Punkte der Energiefläche. Diese Bezeichnung gebraucht *Boltzmann* das erste Mal in der Arbeit [15] (1886). *Maxwell* und mit ihm die englischen Autoren gebrauchen in diesem Zusammenhang die Bezeichnung: „*assumption of the continuity of path*“ (path = G -Bahn).

1. Bei einem ergodischen System verlaufen alle Bewegungen gleicher Totalenergie $E(q, p) = E_0$ in derselben G -Bahn^{88a)}.

2. D. h. alle diese Bewegungen unterscheiden sich nur noch durch den Wert der Konstanten c_{2rN} , die additiv zur Zeit hinzutritt (vgl. Integral 23c)^{88b)}.

3. Sie liefern für jede Funktion der Bewegungsphase $\varphi(q, p)$ ein und dasselbe Zeitmittel^{88c)}.

Gerade wegen dieser letzteren Eigenschaft tritt in den Untersuchungen *Boltzmanns* die Definition ergodischer Systeme auf und dazu die Hypothese, dass die Gasmodelle ergodische Systeme sind (vgl. Nr. 11).

Nun ist aber die *Existenz* ergodischer Systeme (d. h. die *Widerspruchslosigkeit ihrer Definition*) durchaus *zweifelhaft*: Es ist bis jetzt nicht einmal das Beispiel eines solchen mechanischen Systemes bekannt, bei welchem die einzelne G -Bahn jedem Punkt der zugehörigen „Energiefläche“ *beliebig nahe kommt*⁸⁹⁾. — Vollends aber ist kein Beispiel bekannt, bei dem die einzelne G -Bahn *durch* jeden Punkt der zugehörigen Energiefläche *hindurchgeht*^{89a)}. Und doch fordert das letztere

88*) Die Überlegung verläuft etwa so: die einzelne G -Bahn geht „*durch* jeden Phasenpunkt“ der Energiefläche. Andererseits geht durch jeden Phasenpunkt Γ nur eine einzige Fortschreitungsline (Anm. 71), also gelangt man zur Folgerung (1). Zum Beleg vgl. bes. *Boltzmann* [15].

88^{b)} Vgl. diesbezüglich in *Boltzmann* [15] das, was dort über die *Phasendifferenz* der beiden Teilschwingungen in einer Lissajousbewegung für den Fall irrationalen Periodenverhältnisses gesagt wird.

88^{c)} Dieses Zeitmittel ist definiert durch:

$$\lim_{\substack{T_1 = -\infty \\ T_2 = +\infty}} \frac{1}{T_2 - T_1} \int_{T_1}^{T_2} \varphi(q, p) dt;$$

vgl. Anm. 72.

89) Um zu erreichen, dass bei der in Anm. (84) angeführten Bewegung die G -Bahn allen ∞^3 Γ -Punkten beliebig nahekommt, die nur mehr der *einen* Gleichung

$$\frac{m}{2}(u^2 + v^2) + \frac{ax^2 + by^2}{2} = E_0$$

genügen, denkt sich *Boltzmann* in der x, y -Ebene ein unendlich kleines elastisches Hindernis angebracht, an das der schwingende Punkt im Verlauf seiner Bewegung immer wieder anstößt. Ähnlich in anderen Beispielen. Vgl. über diesen Punkt auch *Lord Rayleigh* [2]. Wegen der Komplikation der Zusammenstöße, welche die Moleküle aneinander und an den rauhen, vollkommen elastischen Gefäßwänden erleiden, halten *Boltzmann* und *Maxwell* die Annahme für gerechtfertigt, dass die Gasmodelle ergodische Modelle sind.

89*) Zur Erläuterung des Unterschiedes zwischen den Forderungen: I. „jedem Punkt der Energiefläche beliebig nahe kommen“; II. „durch jeden Punkt der

nicht nur der *Wortlaut* der *Boltzmann-Maxwellschen* Definition, sondern gerade auf diesem Zug der Definition bauen beide Autoren die Behauptung auf, dass bei dem Gasmodell als einem ergodischen System alle Bewegungen gleicher Totalenergie dieselbe φ -Bahn durchlaufen und *deshalb* für jedes $\varphi(q, p)$ gleiche Zeitmittel liefern⁹⁰.

10b. Ergodische Dichtenverteilungen im Γ -Raum. In der Litteratur sind hauptsächlich nur folgende *spezielle* Fälle von stationären Dichtenverteilungen betrachtet worden:

$$(30) \quad (\text{vgl. 28}) \quad \rho(q, p) = F(E)$$

für die „räumliche“ Dichte einer Verteilung über den Γ -Raum⁹¹.
Ferner

$$(31) \quad (\text{vgl. 29}) \quad \sigma(q, p) = \frac{1}{Q(q, p)}$$

für die „Flächendichte“ einer Verteilung über die Energiefläche

$$E(q, p) = E_0^{92}.$$

Zu dieser Spezialisierung der Dichtenwahl ist zu bemerken:

Energiefläche hindurchgehen“ betrachte man wieder eine geodätische Linie auf dem Torus mit einer irrationalen Windungszahl, z. B. etwas grösser als $\frac{1}{2}$. Sie durchsetzt einen Meridiankreis in ∞ vielen Punkten P_h , die überall dicht über die Peripherie verteilt sind. Andererseits kann man behaupten, dass man aus P_h durch keine noch so grosse Zahl von Umläufen längs der geodätischen Linie in den Punkt Q gelangen kann, der dem P_h auf dem Meridiankreis diametral gegenüberliegt — andernfalls würde man ja durch die doppelte Zahl von Umläufen von P_h zu P_h zurückgelangen, was der Voraussetzung widerspricht. Man erkennt auf diesem Wege leicht, dass die Menge der Punkte P_h , die von der gegebenen geodätischen Linie *erreicht* werden, eine abzählbare Menge bildet inmitten des Kontinuums von Peripheriepunkten, denen die geodätische Linie *beliebig nahe* kommt.

90) Nennt man für den Augenblick solche Systeme, welche nur die Forderung I in 89 a) erfüllen, „quasi-ergodische“, so wird man in Gegenüberstellung zu den Folgerungen 1) 2) 3) im Text sagen müssen: Für ein *quasi-ergodisches* System hat man auf jeder Fläche $E(q, p) = E_0$ ein Kontinuum von ∞^{2rN-2} voneinander verschiedenen G -Bahnen mit verschiedenen Werten der Konstanten c_2 bis c_{2rN-1} zu unterscheiden. Auf quasi-ergodische Systeme lässt sich also nicht die *Boltzmann-Maxwellsche* Begründung der Behauptung (3) übertragen.

91) Vgl. Anm. 170(f).

92) Für ein ergodisches *System* wäre die ergodische *Dichtenverteilung* (31) die *einzig*e, welche sich stationär aufrecht erhalten kann: Einerseits sollen nach 88 a) alle Punkte der Fläche $E(q, p) = E_0$ auf einer und derselben G -Bahn des Systems liegen. Andererseits muss nach Gl. (29) das Produkt σQ entlang der einzelnen G -Bahn konstant bleiben. Für ein *nicht-ergodisches* System sind die Verteilungen (30) und (31) auch stationär, erscheinen dann aber als willkürlich spezialisiert.

1. Sie ist ausschlaggebend für das Zustandekommen der Hauptresultate in der statistischen Theorie der Gasbewegungen (vgl. dazu Anm. 170).

2. Als *Maxwell* und *Boltzmann* diese speziellen Dichtenverteilungen zum erstenmal einführten, beriefen sie sich zur Rechtfertigung ausdrücklich auf die Hypothese, dass die Gasmodelle ergodische Systeme sind⁹³).

In der späteren Litteratur wurde allgemein diese spezielle Wahl beibehalten, während dann in der Regel von der Ergodenhypothese keine Rede mehr ist⁹⁴).

Es empfiehlt sich, die speziellen Dichtenverteilungen (30), (31) als *ergodische* zu bezeichnen, um daran zu erinnern, dass bis jetzt keinesfalls ein anderer Rechtfertigungsversuch für ihre Wahl vorliegt als die Berufung auf die Ergodenhypothese.

11. Das mittlere Verhalten des Gasmodelles für eine unbegrenzte Bewegungsdauer.

11a. Die *Boltzmannsche Untersuchung*. Auf sie wurde *Boltzmann* geführt, als er noch *vor Aufstellung des H-Theorems* nach einem Beweis dafür suchte, dass dem Wärmegleichgewicht nur die *Maxwell-Boltzmannsche* Verteilung entspricht⁹⁵).

Den Ausgangspunkt der Untersuchung bildet etwa folgende aus der Erfahrung abstrahierte Behauptung⁹⁶): Ein *isoliertes* Gasquantum geht aus jedem vom Wärmegleichgewicht verschiedenen Zustand in das Wärmegleichgewicht über und verharrt darin dauernd. Betrachtet man also das *mittlere Verhalten* eines Gasquantums, das während der sehr langen Zeit T sich selbst überlassen bleibt, so wird bei unbegrenzt wachsendem T schliesslich das *mittlere Verhalten* mit dem *Verhalten im Wärmegleichgewicht* identisch.

93) Beschränkt man sich auf *stetige* Dichtenverteilungen $\sigma(q, p)$, so würde auch schon für *quasi-ergodische* Systeme die Verteilung (31) die einzige sein, die sich stationär aufrecht erhalten kann. Dass aber durch diesen analytischen Kunstgriff physikalisch nichts gewonnen wird, erkennt man bei der Gleichung 33: Das Zeitmittel, von dem dort die Rede ist, kann sich für ein quasi-ergodisches System von Bahn zu Bahn total unstetig ändern, da es durch eine Mittelbildung über eine unendliche Zeit gewonnen wird.

94) *Boltzmann* selbst führt in seiner Gastheorie II, p. 92 unten die Verteilung (31) ein als „einfachsten Fall“ einer stationären Verteilung und bezeichnet sie auch als „ergodische“, ohne an irgendeiner Stelle dieses Lehrbuches die Ergodenhypothese zu erwähnen.

95) *Boltzmann* [2] (1868).

96) Vgl. die davon abweichende Behauptung, zu der die Fortsetzung dieser Untersuchung in Nr. 13 und 14 führt.

Dementsprechend erscheint als Ziel der erwähnten Untersuchung Boltzmanns der Nachweis für folgende Behauptung:

Das mittlere Verhalten eines Gasmodelles während einer unbegrenzt fortgesetzten Bewegung entspricht der Maxwell-Boltzmannschen Zustandsverteilung.

Die fundamentale Voraussetzung dieser Untersuchung ist die Hypothese, dass die Gasmodelle *ergodische Systeme* sind [vgl. Nr. 10]. Mit ihrer Hilfe berechnete Boltzmann das *Zeitmittel* z. B. der kinetischen Energie jedes Atomes (es ergibt sich für alle Atome der gleiche Wert!)⁹⁷; ebenso die *Zeitmittel* anderer Funktionen $\varphi(q, p)$, welche sonst noch die *durchschnittliche Zustandsverteilung* charakterisieren.

Um die genannten *Zeitmittel* zu berechnen, geht Boltzmann aus von der Fiktion einer Schaar von unendlich vielen gleichbeschaffenen Exemplaren des vorgegebenen Gasmodells, die sich gänzlich unabhängig voneinander bewegen⁹⁸), und zwar derart, dass sie alle dieselbe Totalenergie E_0 besitzen, und dass zur Zeit t_0 ihre G -Punkte sich mit der „Flächendichte“

$$(31a) \quad [\text{vgl. 31}] \quad \sigma = \frac{1}{Q(q, p)}$$

über die Fläche $E(q, p) = E_0$ verteilen. Nach Nr. 9d erhält sich diese Verteilung stationär aufrecht⁹⁹).

Bei dieser Phasenverteilung der Systemschaar ergeben sich zunächst die *Zahlmittel* der oben erwähnten Phasenfunktionen $\psi(q, p)$ durch Integration über die Energiefläche¹⁰⁰)

$$(32) \quad \overline{\psi(q, p)} = \frac{\int \psi \cdot \sigma \cdot dS}{\int \sigma dS}.$$

Um nun von diesen *Zahlmitteln* zu den von Boltzmann gesuchten *Zeitmitteln* zu gelangen, bedarf es noch folgender Kette von Gleichsetzungen:

$$(33) \quad \begin{aligned} \text{Zahlmittel} &= \text{Zeitmittel des Zahlmittels} \\ &= \text{Zahlmittel des Zeitmittels} = \text{Zeitmittel.} \end{aligned}$$

Die erste Gleichsetzung folgt aus der Stationarität der gewählten Phasenverteilung;¹⁰¹) die zweite aus der Vertauschbarkeit der Mittelbildungen; die dritte Gleichsetzung stützt sich aber auf die *Behauptung*, dass alle Bewegungen der betrachteten Schaar ein und dasselbe *Zeitmittel* für $\psi(q, p)$ aufweisen.

97) Vgl. V 8, Nr. 28. — Gastheorie II, § 34.

98) Vgl. Boltzmann [4. Kap. II zw. Gl. 22 und 23].

99) Diese Aussage ist von der Ergodenhypothese noch unabhängig.

100) Für dS ist Gl. (25) heranzuziehen.

101) Vgl. Anm. 99.

Und das ist der Punkt, in dem die Hypothese eingreift, dass das Gasmodell ein ergodisches System ist. Schon mit Rücksicht auf die Bedenken gegen die Ergodenhypothese (Nr. 10a) muss also die *angeführte Untersuchung als nicht einwandfrei* bezeichnet werden¹⁰²⁾.

Die hier skizzierte Art der Berechnung der *Zeitmittel* entspricht übrigens mehr derjenigen Anordnung, die sich in der Arbeit von *Maxwell* (1879)¹⁰³⁾ und in den an sie anschliessenden Darstellungen von *Lord Rayleigh*¹⁰⁴⁾ und *Jeans*¹⁰⁵⁾ findet. Doch weicht sie nur *formal* von der ursprünglichen Darstellung *Boltzmanns* ab. Diese entwickelt aus der Fiktion der ergodisch verteilten Systemschar und unter Benutzung der Hypothese, dass das Gasmodell ein ergodisches System ist¹⁰⁶⁾ zunächst eine Formel für die Zeiten, während welcher der *G*-Punkt im Verlauf einer unbegrenzten Bewegung in den verschiedenen Teilen der Energiefläche angetroffen wird:¹⁰⁷⁾

$$(34) \quad \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{dt}{T} = \frac{\sigma dS}{\int \sigma dS},$$

wo σ wieder durch (31a) bestimmt ist. Diese Formel führt ersichtlich für das Zeitmittel einer Phasenfunktion $\psi(q, q)$ ebenfalls auf den Ausdruck (32).

11 b. Kritik und Bedeutung des Boltzmannschen Resultates.

Bezüglich der Gl. (34) ist hervorzuheben:

1. *Akzeptiert* man die Ergodenhypothese, so beansprucht Gl. (34) ein *rein mechanisches* Theorem zu sein, unabhängig von irgendwelchen „Wahrscheinlichkeits“-Überlegungen.

2. *Verwirft* man die Ergodenhypothese ganz, oder sucht man sie in modifizierter Form festzuhalten¹⁰⁸⁾, so fehlt zur Zeit jeder Anhaltspunkt zur Behauptung, dass die Gl. (34) zu Recht besteht oder auch nur eine irgendwie brauchbare Annäherungsformel darstellt.

Als gültig angenommen führt die Gl. (34) nicht nur zu Aussagen über das *mittlere* Verhalten. Darüber hinaus bestimmt sie prinzipiell

102) Vgl. *Lord Rayleigh* [2], *Bryan* [1], *Lord Kelvin* [Baltimore lectures on molecular dynamics, London 1904], *Jeans*, *Dynam. theory*, §§ 92—95.

103) *Maxwell* [3]. Siehe dazu das Referat von *Boltzmann* [13].

104) *Lord Rayleigh* [2].

105) *Jeans* l. c.

106) *Boltzmann* [4. Kap. III].

107) l. c. zw. Gl. 22 und 23.

108) Die von *Jeans* [*Dynam. theory*, § 96 ff.] entwickelte Modifikation der Ergodenhypothese stützt sich auf den Stosszahlansatz. Deshalb scheint auch dieser Versuch nicht zu einer kritischen Grundlegung geeignet.

auch die relative Länge der Zeiten, während welcher im Gas die verschiedenen Zustandsverteilungen angetroffen werden.

Diese vertiefte Fragestellung wurde in den Untersuchungen Boltzmanns zunächst in den Hintergrund gedrängt durch die bald darauf erfolgte Aufstellung des H -Theorems (1872). Nur erst gegenüber dem Loschmidtschen Umkehrinwand (Nr. 7a) nimmt Boltzmann dieses Problem wieder auf, um eine modifizierte Fassung des H -Theorems zu gewinnen: Er versucht zu zeigen, dass im Verlauf der unbegrenzten Bewegung die Maxwell-Boltzmannsche Verteilung zeitlich enorm vor allen anderen Verteilungen vorherrscht, und dass daraus die Tendenz zur Annäherung an diese ausgezeichnete Verteilung verständlich wird.

Dies wird in Nr. 13 u. 14 näher ausgeführt; es sind aber noch einige Hilfsmittel vorzuschicken.

12. Mechanische Eigenschaften des Gasmodells: Fortsetzung.

12a. Der Phasenraum der Moleküle (μ -Raum). Zustandsverteilung Z der Moleküle. Der Bewegungsphase des ganzen Gasmodelles entsprach ein Punkt in einem $2rN$ -dimensionalen „ Γ -Raum“. Es empfiehlt sich nun auch die jeweilige Phase jedes unter den N Molekülen z. B. des k -ten durch einen Bildpunkt $m^{(k)}$ in einem $2r$ -dimensionalen „ μ -Raum“ abzubilden. Jedes einzelne Molekül entsende so einen Bildpunkt $m^{(k)}$ der ihm durch den Index k dauernd zugeordnet bleibt. Erst die Angabe der Lage aller N Punkte $m^{(1)}, \dots, m^{(N)}$ bestimmt die Phase des ganzen Gases¹⁰⁹).

Der μ -Raum sei ein für allemal in sehr kleine, aber endliche¹¹⁰) und untereinander gleiche Parallelepipede ω geteilt¹¹¹). Zur Zeit t enthält jede Zelle ω_i eine bestimmte Zahl a_i von Bildpunkten $m^{(k)}$ ¹¹²).

109) Die Richtung, in der irgendein fester μ -Punkt von einem Punkt $m^{(k)}$ durchlaufen wird, hängt also ab von der gleichzeitigen Lage aller übrigen Punkte m und ist dementsprechend zu verschiedenen Zeiten verschieden — im Gegensatz zu dem, was nach Anm. 71 vom Γ -Raum gilt.

110) Hier ist ein Kompromiss zu treffen zwischen den Forderungen: a) ω sei sehr klein gegenüber der feinsten physikalischen Unterscheidbarkeit; b) ω sei so gross, dass die sogleich einzuführenden Zahlen a_i im allgemeinen noch sehr gross ausfallen. Für zahlreiche Fragen ist zu beachten, dass man also mit diesen Parallelepipeden ω_i wesentlich nicht zur Grenze 0 übergehen kann. Vgl. dazu Anm. 119.

111) Die hier definierten ω_i sind die $\Delta\tau$, von denen in den Anm. 37 und 53 die Rede war.

112) Wenn wir später a_i ! durch die Stirlingsche Approximation ersetzen, so folgen wir hierbei dem allgemein acceptierten Vorgang von Boltzmann. Besonders hier kommt also die Forderung b) in Anm. 110 in Betracht.

Unter der Zustandsverteilung¹¹³⁾ Z der Moleküle zur Zeit t versteht man das System der Zahlen a_i .

12b. Das einer Zustandsverteilung Z entsprechende Volumen des Γ -Raumes¹¹⁴⁾. Aus der Definition der Zustandsverteilung folgt:

1. Zu einem vorgegebenen Γ -Punkt gehört eine eindeutige bestimmte Zustandsverteilung Z .

2. Zu einer vorgegebenen Zustandsverteilung Z gehört noch ein $2rN$ -dimensionales Kontinuum von Γ -Punkten: das Gebiet (Z), das man etwa „ Z -Stern“¹¹⁵⁾ nennen dürfte.

3. Das Volumen $[Z]$ des Z -Sternes berechnet sich zu:¹¹⁶⁾

$$(35) \quad [Z] = \frac{N!}{a_1! a_2! \dots} [\omega]^N.$$

113) Vgl. als Beispiele die stationären Zustandsverteilungen in Gl. (3) und (3'), die dem Wärmegleichgewicht entsprechen.

114) Boltzmann [10]. *Jeans*, Dynam. theory, §§ 39 ff.

115) Das System der Zahlen a_i bleibt nämlich exakt ungeändert, wenn man mit der Phase der Gasmodelle folgende zwei Arten von Variationen vornimmt:

a) Man lasse einen der Bildpunkte $m^{(k)}$ alle Punkte μ derjenigen Zelle ω_i durchstreichen, in der er sich befindet. Alle a_i bleiben ungeändert. Somit bleiben sie es auch dann, wenn man die entsprechende Operation gleichzeitig mit allen N -Bildpunkten $m^{(k)}$ vornimmt. Bei diesem Prozess durchstreicht der G -Punkt im Γ -Raum eine gewisse $2rN$ dimensionale „ Ω -Zelle“ vom Volumen

$$(35a) \quad [\Omega] = [\omega]^N.$$

b) Man lasse einen der Bildpunkte $m^{(k)}$ mit einem anderen $m^{(h)}$ im μ -Raum den Platz austauschen. Alle a_i bleiben ungeändert. Somit bleiben sie es auch, wenn man der Reihe nach alle $N!$ Permutationen dieser Art vornimmt. Dabei nimmt der Γ -Punkt des Gasmodelles im ganzen $N!$ verschiedene Lagen ein. Ihre Verteilung darf vielleicht *sternförmig* genannt werden, weil sie durch bestimmte endliche Drehungen des Γ -Raumes um den O -Punkt ineinander übergeführt werden können.

116) Man gehe von einer bestimmten Phase Γ_0 aus und nehme zunächst alle diejenigen Permutationen vor, bei denen kein Bildpunkt $m^{(k)}$ diejenige ω -Zelle, in der er sich befindet, verlassen muss. Man gelangt so im ganzen zu $a_1! a_2! a_3! \dots \Gamma$ -Punkten. Sie liegen alle innerhalb derjenigen Ω -Zelle, die aus Γ_0 schon durch die Operation a) der vorigen Anmerkung erzeugt wurde. Um zu einem Γ -Punkt zu gelangen, der einer anderen Ω -Zelle angehört, hat man solche zwei Bildpunkte $m^{(k)}$ und $m^{(h)}$ zu permutieren, die in verschiedenen ω -Zellen liegen. — An Hand dieser Bemerkung erkennt man leicht: 1. dass die $N!$ Punkte, welche im ganzen durch die Permutationen aus Γ_0 erzeugt werden, in Gruppen von je $a_1! a_2! a_3! \dots$ Punkten zerfallen, die immer in je einer Ω -Zelle beisammen liegen, 2. dass ebendeshalb die Kombination der Operationen (a) mit den Permutationen im ganzen nur

$$\frac{N!}{a_1! a_2! \dots}$$

voneinander verschiedene Ω -Zellen liefert, womit Gl. (35) bewiesen ist.

12c. Funktionen der Zustandsverteilung. Bei einer *stetigen* Verlegung des Phasenpunktes G ändert sich das System der *ganzen* Zahlen a_i in unstetiger Weise, so oft der G -Punkt aus einem Z -Sterne in einen anderen übertritt. Jede *Funktion der Zahlen* a_i — Funktion der Zustandsverteilung: $F(Z)$ — ist also als Funktion der Phase (q, p) betrachtet eine *diskontinuierliche Phasenfunktion*.

Diese Funktionen bilden ein charakteristisches Hilfsmittel der kinetischen Theorie.

Die Masszahl von $[Z]$ resp. deren erster Faktor

$$(36) \quad P(Z) = \frac{N!}{a_1! a_2! \dots}$$

liefert ein erstes Beispiel für eine $F(Z)$.

Hier gehören ferner alle $F(Z)$, durch die man in der kinetischen Gastheorie die *exakten Werte stetiger Phasenfunktionen approximiert*: Sei λ_i die kinetische Energie, die einem Molekül zukommt, wenn sein Phasenpunkt exakt im Mittelpunkt der Zelle ω_i des μ -Raumes liegt. Da die ω -Zellen sehr klein gewählt worden sind, so lässt sich die *gesamte* kinetische Energie aller a_i Moleküle, deren Phasenpunkte in der Zelle ω_i liegen, sehr *angenähert* durch

$$(37) \quad a_i \lambda_i$$

darstellen; der exakte Wert der kinetischen Energie des ganzen Gasmodells $L(q, p)$ — eine stetige Phasenfunktion — wird danach approximiert durch die $F(Z)$:

$$(38) \quad L(Z) = \sum a_i \lambda_i.$$

Analog die potentielle Energie $\Phi(q, p)$ durch³⁸⁾

$$(39) \quad \Phi(Z) = \sum a_i \varphi_i$$

und somit die Totalenergie $E(q, p)$ durch

$$(40) \quad E(Z) = \sum a_i \varepsilon_i.$$

Man bestätigt leicht folgende Bemerkung, die in Nr. 13 benutzt wird:

Die Gleichung

$$(41) \quad E(Z) = E_0$$

schneidet aus dem Γ -Raum ein (schalenförmiges) Gebiet von $2rN$ -Dimensionen heraus: die Zusammenfassung aller Z -Sterne, für die die a_i der Gl. (41) genügen. Die Gleichung

$$(41a) \quad E(q, p) = E_0$$

bestimmt hingegen eine $(2rN - 1)$ -dimensionale Hyperfläche, die teils innerhalb, teils ausserhalb der durch (41) abgegrenzten Schale verläuft.

12d. Die Funktion $H(Z)$. Die Ausdrücke (35) und (36) hängen von der jeweiligen Zustandsverteilung Z nur vermöge des Bestandteiles

$$\Pi(Z) = a_1! a_2! a_3! \dots$$

ab. Fasst man in der *Stirlingschen* Approximation für Logarithmus von $\Pi(Z)$:

$$(42) \quad \lg \Pi(Z) = \sum_i \left\{ \frac{1}{2} \lg 2\pi + (a_i + \frac{1}{2}) \lg a_i - a_i \right\}$$

diejenigen Glieder zusammen, die für die Veränderlichkeit von $\lg \Pi(Z)$ mit (Z) ausschlaggebend sind, so gelangt man zur Funktion

$$(43) \quad H(Z) = \sum a_i \lg a_i.$$

Die Arbeiten von *Boltzmann* haben die vielseitige Bedeutung dieser Funktion klargestellt¹¹⁷⁾.

12e. Die Symbole $\frac{dH(Z)}{dt}$ und $\frac{\Delta H(Z)}{\Delta t}$. Wie in Nr. 14b gezeigt werden wird, hat die Verwechslung eines gewissen zeitlichen *Differenzenquotienten* von $H(Z)$ mit dem *Differentialquotienten* in die Diskussion über das H -Theorem beträchtliche Verwirrung hineingetragen. Man vermeidet diese Verwechslung durch folgende Bemerkungen:

1. Die Kurve, die den vollen zeitlichen Verlauf irgendeiner $F(Z)$ darstellt, hat immer *Treppenform*¹¹⁸⁾; der zeitliche *Differentialquotient* besitzt also nur folgende drei Werte:

$$(44) \quad \frac{dF(Z)}{dt} = 0, \quad \frac{dF(Z)}{dt} = -\infty, \quad \frac{dF(Z)}{dt} = +\infty.$$

2. Das „Zeitelement Δt “, mit dem die kinetische Gastheorie, speziell auch das H -Theorem operiert, ist zwar sehr klein gegenüber den experimentell zugänglichen Zeitintervallen; es ist aber wesentlich *nicht* beliebig klein¹¹⁹⁾.

3. Die Aussagen über den zeitlichen Verlauf von $H(Z)$ oder einer beliebigen $F(Z)$ beziehen sich also meistens auf eine *diskrete Punktfolge*, die auf der Treppenkurve herausgegriffen wird. Es kommen dabei *Differenzenquotienten* in Betracht, deren Δt noch *sehr* viele Stufen der Treppenkurve umfasst¹²⁰⁾.

117) Siehe besonders *Boltzmann* [10. Kap. V], ferner V 8, Nr. 13.

118) Ganz unabhängig davon, ob die Änderung der ganzen Zahlen a_i durch einen Zusammenstoß oder durch die stossfreie Bewegung der Moleküle bewirkt ist.

119) Von Δt wird in den meisten Rechnungen gefordert, es solle so gross sein, dass in ihm noch eine *grosse* Zahl von Zusammenstößen bestimmter Art erfolge (vgl. Anm. 110).

120) Vgl. Nr. 14b.

13. Das Vorherrschen der Maxwell-Boltzmannschen Verteilung. Gelegentlich des Versuches, die am Ende von Nr. 11 b angeführte Behauptung zu beweisen, stellte Boltzmann (1877)¹²¹⁾ folgende Eigenschaft der Maxwell-Boltzmannschen Verteilung fest:

(I) Unter allen Zustandsverteilungen Z , welche ein und denselben Wert von

$$(45) \quad E(Z) \equiv \sum a_i \varepsilon_i = E_0$$

liefern, besitzt die Maxwell-Boltzmannsche Verteilung:

$$(46) \quad a_i = A e^{-h \varepsilon_i}$$

den grössten Wert von $[Z]$. Die Grösse $[Z]$ sinkt enorm rasch ab, wenn die a_i bei konstantem $E(Z)$ sich merklich von den Maxwell-Boltzmannschen Werten (46) entfernen¹²²⁾.

Bei der üblichen Terminologie, welche dem Unterschied zwischen den Gleichungen: $E(q, p) = E_0$ und $E(Z) = E_0$ (vgl. Ende von Nr. 12 c) keine Rechnung trägt, wird die Behauptung (I) kaum unterscheidbar von der folgenden Behauptung:

(II) Auf jeder Hyperfläche $E(q, p) = \text{konst.}$ ist der „Flächen“-inhalt¹²³⁾ der zur Maxwell-Boltzmannschen Verteilung gehörigen Gebiete erdrückend viel grösser als der Inhalt der übrigen Gebiete¹²⁴⁾.

Hält man an der bedenklichen Ergodenhypothese und Gl. (34) fest (Nr. 10), so führt die Aussage (II) unmittelbar zu dem am Ende von Nr. 11 b angekündigten Resultat:

(III) Im Verlauf der unbegrenzt fortgesetzten Bewegung des Gasmodells herrscht zeitlich die Maxwell-Boltzmannsche Verteilung vor, und zwar erdrückend gegenüber allen merklich anderen Zustandsverteilungen.

121) Boltzmann [10]. Jeans, Dynam. theory, § 41 ff.

122) Es handelt sich hier ersichtlich um Rechnungen, die denen des Bernoullischen Theorems parallel laufen. Zum Beweis des ersten Teiles der Behauptung hat man nur das Maximum von (36), also das Minimum von (43) unter der Nebenbedingung (45) zu bestimmen. — Von dem zweiten Teil der Behauptung macht Boltzmann in allen den Fällen Gebrauch, wo er die Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung als „erdrückend wahrscheinlichste“ bezeichnet. Eine mehr quantitative Formulierung und Herleitung dieses Teils der Behauptung skizziert Jeans in [2, §§ 22—26] und in Dynam. theory, §§ 44—46 und § 56.

123) Vgl. Gl. (25).

124) Ein eigentlicher Beweis der Behauptung II oder ihre Ableitung aus Behauptung I liegt nicht vor. Sie würde die eigentliche Grundlage bilden für jede Untersuchung, bei der es sich um die Abweichungen vom „wahrscheinlichsten Zustand“ handelt (vgl. Nr. 25). Insofern dringen die dort genannten Arbeiten noch am tiefsten in diese Frage ein.

Fällt dagegen, wie es in den neueren Darstellungen zu sein pflegt, jede Benutzung der Ergodenhypothese weg, so entsteht zwischen (II) und (III) unzweifelhaft eine Lücke.

14. Die modifizierte Fassung des H-Theorems.

Bei der üblichen „Wahrscheinlichkeits“-Terminologie ist die Lücke zwischen den Aussagen (II) und (III) kaum bemerkbar, dank der schwankenden Bedeutung in der dabei der Term „relative Wahrscheinlichkeit“ gebraucht wird. Er erscheint zunächst als abgekürzte Bezeichnung für die *Quotienten bestimmter Γ -Volumina*, nämlich in folgender Formulierung des Satzes (I):

(I) *Die Maxwell-Boltzmannsche Verteilung ist unter allen Zustandsverteilungen gleicher Totalenergie die „wahrscheinlichste“, und zwar die erdrückend wahrscheinlichste.*

Hinterher aber wird diese „Wahrscheinlichkeit“ je nach Bedarf als Quotient von *Zeitdauern* gedeutet oder als relative Häufigkeiten in statistischen Gesamtheiten noch sehr verschiedener Art. In dieser Weise führt die Formulierung (I) zur Aussage (III) hinüber und auch weiter zu allen Einzelaussagen, welche zusammen die *modifizierte Fassung des H-Theorems* ausmachen.

In logischer Beziehung ist ein solches Verfahren wenig befriedigend. Deshalb wird in der folgenden Darstellung die Wahrscheinlichkeitsterminologie ausgeschaltet: Die modifizierte Fassung des H-Theorems erscheint dann als eine Aneinanderreihung von hypothetischen Behauptungen über eine bestimmte Schaar von Bewegungen des Gasmodells. (Behauptung IV — VII.) Nur so lässt sich ein Überblick über die Lücken der neuen Fassung gewinnen.

14a. Die Treppenkurve der $H(Z)$ -Werte. Benutzt man als Mass für die Abweichung einer Zustandsverteilung (Z) von der *Maxwell-Boltzmannschen* Verteilung die Grösse $H(Z)$, so nimmt die Behauptung (III) folgende Gestalt an:

Die **Treppenkurve**,¹²⁹⁾ die den zeitlichen Verlauf von $H(Z)$ für eine unbegrenzt fortgesetzte Bewegung des Gasmodells darstellt, bleibt

(IVa) während erdrückend grosser Zeitstrecken überaus nahe einem Minimum H_0 . Nur während relativ sehr kleiner Zeiten erhebt sie sich merklich oder gar stark.

(IVb) Bezeichne H_1 einen Wert, der merklich vom Minimum H_0 verschieden gewählt wird: die Länge der Zeiten während welcher die Treppenkurve *oberhalb* der Horizontalen H_1 verläuft, nimmt enorm

129) Vgl. Nr. 12e.

rasch ab, wenn die für H_1 gewählte Höhe auch nur um weniges vergrössert wird.

14b. Die H -Kurven. Auf dieser Treppenkurve greifen wir nun eine diskrete Punktfolge mit der konstanten Abszissendifferenz Δt heraus, wo Δt gemäss Nr. 12e gewählt sei. Auf sie übertragen sich zunächst die Aussagen (IV). Sie lassen sich aber hier verschärfen. Seien nämlich drei einander naheliegende H -Werte gegeben

$$H_a < H_b < H_c,$$

die alle stark vom Minimum H_0 abweichen. Man kann dann im Anschluss an Boltzmann¹³⁰) den Aussagen (IV) folgende Formulierung geben:

Fasst man auf der diskreten Punktfolge alle Punkte zusammen, die in der Höhe H_b liegen, so bilden sie in erdrückender Mehrzahl¹³¹) Spitzenmaxima, schematisch repräsentiert durch:

$$(47) \quad \begin{array}{c} H_b \\ H_a \quad H_a. \end{array}$$

Nur ein kleiner Bruchteil der Punkte H_b liegt auf einem absteigenden Abhang:

$$(48) \quad \begin{array}{c} H_c \\ H_b \\ H_a \end{array}$$

oder auf einem aufsteigenden Abhang

$$(49) \quad \begin{array}{c} H_c \\ H_b \\ H_a \end{array}$$

und ein noch weitaus kleinerer Bruchteil bildet ein Minimum:

$$(50) \quad \begin{array}{c} H_c \quad H_c \\ H_b. \end{array}$$

Weiterhin möge diese auf der $H(Z)$ -Treppenkurve herausgegriffene diskrete Punktfolge und nur sie als „ H -Kurve“ bezeichnet werden. Man kann die obigen Aussagen noch auf die Form bringen, in der sie Boltzmann gewöhnlich benutzte:

130) Boltzmann [17, 21], Jeans [2, § 32], P. und T. Ehrenfest [2].

131) Eine zahlenmässige Verfolgung der relativen Häufigkeit der Vorkommnisse für eine analoge, durch ein Lotterieschema definierte „Kurve“ vgl. bei Ehrenfest [2].

(Va) Die einzelne „ H -Kurve“ läuft von allen ihren höher gelegenen Punkten *fast immer sofort* abwärts¹³²⁾.

(Vb) Diese Aussage gilt in gleicher Weise, sowohl wenn man die fertige Kurve von links nach rechts durchläuft (positive Zeitfolge) als auch, wenn man sie von rechts nach links durchläuft (verkehrte Zeitfolge)!

(Vc) Im übrigen verläuft die H -Kurve wie die Treppenkurve fast immer sehr nahe dem Minimum H_0 .

Die Aussagen Va und Vb wurden gelegentlich als geometrisch sinnlos bezeichnet. Hierzu ist zu bemerken:

1. Boltzmann hat die Bezeichnung „ H -Kurve“ in schwankender Bedeutung gebraucht:

- a) für die Treppenkurve,
- b) für die auf ihr herausgegriffene *diskrete Punktfolge*.
- c) für gewisse „ausgeglättete“ stetige Interpolationskurven von a) und b)¹³³⁾ und hat auch vielleicht nicht immer genügend scharf den Gegensatz von „ H -Kurve“ und „Kurve des H -Theorems“ (vgl. 14d) betont.

2. Boltzmanns Ausdrucksweise erweckt sehr leicht die durchaus *falsche* Vorstellung, also sollte in (Va) und (Vb) unter „ H -Kurve“ gerade die glatte Interpolationskurve verstanden werden.

3. Im speziellen unterstützte er dieses Missverständnis dadurch, dass er die *Spitzenmaxima* der H -Kurven immer als „*Buckel*“ bezeichnete, wobei man fast notwendig an ein Maximum mit horizontaler Tangente denkt.

Sobald man unter H -„Kurve“ ausschliesslich und konsequent die *diskrete Punktfolge* versteht und beachtet, dass *alle* ihre höheren Punkte fast ausschliesslich *Spitzenmaxima* bilden, fällt jedes Bedenken gegen die *geometrische Zulässigkeit* der Aussagen (Va), (Vb) weg.

Für das Verständnis der Stellung, die Boltzmann zum Umkehr- und Wiederkehr einwand einnimmt, ist dieser Punkt entscheidend¹³⁴⁾.

132) Hier hat man zu beachten: Da die H -Kurve in jede hohe Höhe sehr viel öfter eindringt als in die um einen Schritt höhere Höhe, so bildet auch H_α seinerseits enorm viel häufiger die Spitze eines Maximums als den Abhang zu einem benachbarten höheren H_b .

133) Die ausgeglättete Interpolationskurve besitzt in einem endlichen Abschnitt nur *endlich* viele Maxima, während das übrige *Kontinuum* ihrer Punkte auf die Abhänge dieser Maxima entfällt; auf die Interpolationskurve sind also in der Tat die Aussagen (Va) und (Vb) *nicht* anwendbar.

134) Vgl. noch Anm. 151.

14c. Das Büschel der H -Kurven. Seine Verdichtungskurve. Sei für t_A eine Zustandsverteilung Z_A mit relativ hohem $H(Z_A)$ vorgeschrieben. Man greife im Γ -Raume den zugehörigen Z_A -Stern (Nr. 12b) heraus. Das daran anschliessende Kontinuum von Bewegungen liefert in einer t , H -Ebene ein aus dem Punkt $t = t_A$, $H = H(Z_A)$ ausstrahlendes Büschel von zugehörigen H -Kurven. Über seinen Verlauf stellen wir folgende *Behauptungen* zusammen¹³⁵):

(VIa) Die Gesamtheit der H -Werte, zu denen das Büschel in einem späteren Zeitpunkt $t_A + n\Delta t$ führt, drängt sich mit enorm kleiner Dispersion¹³⁶) um einen Wert \mathfrak{H}_n zusammen.

Man fasse die Werte $\mathfrak{H}_1, \mathfrak{H}_2, \mathfrak{H}_3, \dots$ zu einer diskreten Punktfolge zusammen; sie heisse zur Abkürzung: *Verdichtungskurve* des Büschels. Es wird dann weiter behauptet:

(VIb) Die *Verdichtungskurve* des Büschels läuft vom hohen Anfangswert $H(Z_A)$ *monoton* abwärts, schmiegt sich an das Minimum H_0 an und entfernt sich *niemals* mehr von ihm¹³⁷).

Ferner zur näheren Erläuterung von (VIa):

(VIc) Von t_A an begleitet während *langer Zeit* die erdrückende Mehrzahl¹³⁸) der Kurven sehr nahe die Verdichtungskurve.

(VI d) Diejenigen Bewegungen hingegen, deren H -Kurven auch bei *unbegrenzter* Fortsetzung der Bewegung *ohne Unterbrechung* der Verdichtungskurve sehr nahe bleiben, bilden — falls sie überhaupt existieren — in der Schar nur eine niedrigere Mannigfaltigkeit¹³⁹).

14d. Die Kurve des H -Theorems. Innerhalb der Auffassung, die wir seit Nr. 9 festhalten, ist der „Stosszahlansatz (Nr. 3b) und damit das ganze H -Theorem ein zunächst noch bedeutungsloses Rechenschema¹⁴⁰): Von der Anfangsverteilung Z_A ausgehend, definiert es für das Ende jedes folgenden Δt ein neues Z : $\mathfrak{Z}_1, \mathfrak{Z}_2, \dots$ und stellt so den zuletzt eingeführten Kurven eine weitere H -Folge gegen-

135) Wiederum als Fixierung einer Reihe von Bemerkungen, die sich in den genannten Arbeiten von Boltzmann verstreut finden. Sie mögen in Evidenz setzen, wie zahlreiche rein intuitive Behauptungen sich hier hinter der üblichen Wahrscheinlichkeitsterminologie verbergen.

136) Das Dispersionsmass müsste sich stützen auf das Γ -Volumen der entsprechenden Anfangszustände. Vgl. Anm. 170.

137) Die einzelne H -Kurve verläuft fast immer nahe bei H_0 . In einem Moment $t_A + n\Delta t$ können also — wenn nur n nicht zu klein ist — sehr wohl fast alle H -Kurven des Büschels nahe an H_0 liegen und nur eine verschwindende Menge gerade einen ihrer „Buckel“ durchlaufen.

138) Vgl. Anm. 136 und Anm. 170.

139) Vgl. Anm. 60.

140) Vgl. allerdings Nr. 18.

über: diskret, mit der Abszissendifferenz Δt *monoton abwärts laufend* (vgl. Nr. 6) — die „*Kurve des H-Theorems*“.

Es kommt nun *eine statistische Auffassung des H-Theorems* zustande, indem wieder ohne Beweis noch folgende *Behauptung* eingreift:

(VII) Die *Kurve des H-Theorems* ist identisch mit der *Verdichtungskurve* des unter (VI) geschilderten Büschels von *H-Kurven*.

15. Der statistische Charakter kinetischer Deutungen.

Wie jede „Erklärung“ einer physikalischen Erscheinung, so besteht auch die kinetische Deutung eines aerodynamischen Prozesses in der *Abbildung* der *beobachteten Zustandsfolge* durch ein rein *begriffliches Schema*. Eine Besonderheit der kinetischen Deutungen bildet aber der statistische Charakter des abbildenden Schemas; dem *einzelnen* Prozess im vorgegebenen Gasquantum wird eine *Schar* von Bewegungen des Gasmodells gegenübergestellt, und zwar durch die folgende, abschliessende *Behauptung*:

(VIII) Die im Gasquantum von t_A an *faktisch beobachtete* Zustandsfolge ist identisch mit derjenigen, welche von der *erdrückenden Mehrzahl*¹⁴¹⁾ der in (VI) besprochenen Bewegungen geliefert wird.

15a. Zustandsverteilung und beobachtbare Daten. Die durch (VIII) formulierte Abbildung weist folgende *Lücke* auf: Die Behauptungen (V)—(VII) handeln von dem Kontinuum von Bewegungen, das aus einer für t_A vorgeschriebenen Zustandsverteilung Z_A hervorgeht. Der direkten *Beobachtung* hingegen sind nicht Zustandsverteilungen zugänglich, sondern das, was man vielleicht den „*sichtbaren*“ *Zustand* des Gasquantums nennen dürfte: Eine nur grobe Bestimmung der Verteilung von Druck, Dichte, Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit innerhalb des Gases.

In den üblichen Darstellungen wird diese Lücke nicht weiter beachtet. Es wird verfahren, als ob etwa folgender Satz bewiesen wäre:

(IX) Unter der Gesamtheit von verschiedenen Zustandsverteilungen Z , die ein und demselben „*sichtbaren*“ Zustand S_n entsprechen, giebt es eine ausgezeichnete: \mathfrak{Z}_n , so dass ihr und den ihr sehr nahe gleichen Z ein enorm viel grösseres Gebiet im Γ -Raume zugehört als allen anderen Z , die zu S_n gehören.

15b. Determinationspostulat. Brownsche Bewegung. Aus der Erfahrung *abstrahiert* man folgende Behauptung über das Verhalten eines *isolierten* Gasquantums:

Durch den „sichtbaren“ Zustand S_A zur Zeit t_A ist der „sichtbare“ Zustand für jeden folgenden Zeitpunkt t_B vollständig bestimmt.

141) Vgl. Anm. 136 und Anm. 170.

Diese Aussage ist offenbar durchaus nicht der unmittelbare Ausdruck einer Erfahrungstatsache: Abgesehen von einer sehr engen Gruppe von aerodynamischen Prozessen haben wir es immer mit *turbulenten* Gasbewegungen zu tun, wo eine messende Verfolgung des „sichtbaren“ Zustandes unmöglich wird. Ferner erweisen sich die besten Isolationen gegen Wärmestrahlung und Wärmeleitung als vollkommen ungenügend, sobald es sich nicht um ganz *kurze* Beobachtungszeiten handelt.

Die obige Aussage ist also ein *Postulat*, das wesentlich über die experimentelle Kontrolle hinausgreift: Welche Zustandsfolgen ein *wirklich isoliertes* Gasquantum während *enorm langer* Zeitstrecken zeigen *würde*, und ob sie dem *Determinationspostulat* genügen würden, darüber können die bekannten Beobachtungen nichts besagen.

Sobald man unter die Beobachtungsmittel für den „sichtbaren“ Zustand auch noch das Mikroskop miteinbegreift, stösst man auf die Brownsche Bewegung — für den so verschärften „sichtbaren“ Zustand scheint das Determinationspostulat nicht mehr zu gelten. Andererseits hat sich gezeigt, dass dieses Phänomen sich überraschend gut in die statistische Deutung einfügt¹⁴⁶⁾.

16. Rückblick auf den Umkehr- und Wiederkehrerwand. Decken sie in der statistischen Auffassung innere Widersprüche auf? Mehrere angesehene Forscher bejahen auch jetzt noch diese Frage¹⁴⁷⁾. Es bedarf eben einer sorgfältigen Beachtung der *geometrischen* Eigentümlichkeiten der „*H*-Kurven“, um zu verstehen, wieso ihnen *Boltzmann* in seinen Erläuterungen zum *H*-Theorem folgende, scheinbar unvereinbare Eigenschaften zuschreiben durfte:

1) Dass *H* von *jedem* höheren Wert fast immer *sofort* abwärts geht (im Sinne des *H*-Theorems).

2) Dass dies sowohl bei direkter als bei inverser Durchlaufung der Kurve gilt (wie es *Loschmidt* verlangt, Nr. 7 a).

3) Dass *H* quasiperiodisch verläuft (wie es *Zermelo* verlangt, Nr. 7 b).

Sobald man hier alle Missverständnisse überwunden hat (vgl. die Ausführungen in Nr. 14 b), wird man *Boltzmann* zustimmen müssen, dass *auf diesem Wege kein innerer Widerspruch aufgedeckt wurde*¹⁴⁸⁾.

Es ist noch eine andere Formulierung des Umkehrerwandes zu besprechen¹⁴⁹⁾: Man fasse im Γ -Raum alle Phasenpunkte zusammen,

146) Vgl. Nr. 25.

147) Vgl. Anm. 11.

148) Die letzte Äusserung *Boltzmanns* zu dieser Frage siehe V 8, Nr. 14.

149) *Zermelo* [2 — „Satz II“].

die einem vorgegebenen *hohen* H -Wert H_A entsprechen, denke für jeden die Änderung ΔH im folgenden Zeitelement Δt bestimmt und den Mittelwert über die herausgegriffene Phasenmenge gebildet. Angeblich lasse sich beweisen, dass dieser Mittelwert gleich Null ist, statt kleiner als Null zu sein.

Zunächst ist richtig, dass innerhalb der herausgegriffenen Phasenmenge zu jeder Phase Γ eine Phase Γ' gefunden werden kann, derart, dass Γ und Γ' dem Gasmodell gleiche Konfigurationen und entgegengesetzt gleiche Geschwindigkeiten zuerteilen¹⁵⁰). — Unrichtig ist aber die Behauptung, dass

$$(51) \quad \left(\frac{\Delta H}{\Delta t}\right)_{\Gamma'} = - \left(\frac{\Delta H}{\Delta t}\right)_{\Gamma}$$

ist¹⁵¹). Damit fällt die Folgerung weg, dass der gesuchte Mittelwert gleich Null sei.

Sind danach diese Einwände auch nicht imstande gewesen, innere Widersprüche wirklich nachzuweisen, so erinnern sie doch daran, dass andererseits die *Widerspruchslosigkeit* nur durch einen Beweis der Behauptungen (III)—(VII) sichergestellt werden könnte.

17. Verhältnis der statistischen Auffassung zum Entropiesatz.

Für Prozesse von *experimentell zugänglicher* Zeitdauer stimmt die statistische Auffassung mit der Forderung überein, dass die Entropie im isolierten Gasquantum nur zunimmt¹⁵²). Darüber hinaus kann man in der Hauptsache zwei einander entgegengesetzte Anschauungen verteidigen.

1) Man behauptet, dass in einem *vollständig isolierten* Gasquantum bei *unbegrenzter* Beobachtungsdauer ein quasiperiodisches Verhalten mit enorm langen Perioden beobachtet werden würde¹⁵³). — Dieser Standpunkt hat den Vorzug, dass er eine wesentliche Eigentümlichkeit der bisher formulierten Theorie unverschleiert hervortreten lässt. Andererseits erinnert er daran, wie weit das Postulat einer *ausnahmslosen* Zunahme der Entropie über die experimentelle Kontrolle hinausgreift¹⁵⁵).

150) Siehe Gl. (13).

151) Diese irrtümliche Behauptung entsteht, wenn man die *diskrete* H -Kurve mit ihrer ausgeglätteten Interpolationskurve verwechselt: Für die letztere würde in jedem Punkt der vordere und hintere *Differentialquotient* gleich sein, womit man leicht zu einer der Gl. (51) ähnlichen Gl. gelangt. Ein derartiger Schluss kann aber nicht auf die *Differenzenquotienten* übertragen werden, von denen Gl. (51) spricht.

152) Vgl. übrigens Anm. 55.

153) V 8, Nr. 14. Boltzmann, Gasth, Bd. II, § 88, 89.

155) Gerade in diesem Zusammenhang ist bemerkenswert, dass die *Brown-*

2) Man verzichtet auf den Anspruch, dass die verhältnismässig primitiven Annahmen über die Struktur des Gasmodells auch noch für Prozesse von *enormer Zeitdauer* eine vollkommen zutreffende Abbildung liefern sollen. — Auch dieser Standpunkt ist natürlich *Boltzmann* nicht entgangen: er hatte schon sehr frühe (1871)¹⁵⁶⁾ betont, dass eine Weiterentwicklung der kinetischen Theorie die Wechselwirkung zwischen Molekül und Äther wird berücksichtigen müssen (Einfluss der Strahlung auf das Wärmegleichgewicht). In den Diskussionen über das *H*-Theorem hat er aber mit Recht den *ersten* Standpunkt bis zu seinen äussersten Konsequenzen festgehalten; denn die Berufung, z. B. auf die Wärmestrahlung, führt leicht zu einer voreiligen Aburteilung der *Boltzmanns*chen Ideen: als ob die Entropiezunahme auch für Prozesse von *beobachtbarer* Dauer nicht ohne Berücksichtigung der Strahlung gedeutet werden könnte.

18. Die statistische Weiterbildung des Stosszahlansatzes. Hypothese der molekularen Unordnung.

18a. *Boltzmanns* Andeutungen. *Boltzmann* hat wiederholt die Frage berührt, welche Umdeutung der für die *ältere* Fassung des *H*-Theorems fundamentale „Stosszahlansatz“ innerhalb der *neuen* statistischen Auffassung erfahren müsste; die Einwände gegen das *H*-Theorem hatten jedenfalls gezeigt, dass die freien Bewegungen des Gasmodelles nicht immer dem Stosszahlansatz gehorchen können¹⁵⁷⁾. — Bei Benützung der Wahrscheinlichkeitsterminologie lassen sich *Boltzmanns* Andeutungen etwa folgendermassen zusammenfassen¹⁵⁸⁾:

1) Der Stosszahlansatz gebe für jedes Zeitelement Δt nur die „*wahrscheinlichsten*“ Werte der Stosszahlen an. [Entsprechend liefere dann das *H*-Theorem für jedes Δt nur den *wahrscheinlichsten Wert der H-Änderung*.]

2) Die *wirkliche* Zahl der Stösse [und wirkliche *H*-Änderung] schwanke um diesen wahrscheinlichsten Wert nach Massgabe der zwar viel kleineren, aber doch von Null verschiedenen Wahrscheinlichkeit auch anderer Werte¹⁵⁹⁾.

Dabei soll dann die relative Wahrscheinlichkeit der verschiedenen

sche Bewegung sich besser an die kinetischen Ideenbildungen anschliesst als an die dogmatische Fassung des zweiten Hauptsatzes.

156) *Boltzmann* [3 — Ende] und „Über die Natur der Gasmoleküle“, Wien. Ber. II 74 (1876), p. 555.

157) Vgl. Anm. 62.

158) *Boltzmann* [9. Kap. II] [17, 18, 19, 21]. Für das Modell Nr. 5 (Zwischenstück) lassen sich diese Aussagen leicht quantitativ präzisieren.

159) *Boltzmann*, Gasth., p. 43.

Veränderungen von H in Einklang stehen mit der relativen Wahrscheinlichkeit der verschiedenen *Werte von H* , wie sie sich aus der Behauptung (I') in Nr. 14 ergibt.

Es zeigen sich auch hier wieder grosse Lücken, sobald man den abkürzenden Term „Wahrscheinlichkeit“ an jeder Stelle, wo er in den obigen Aussagen auftritt, durch die entsprechende *Häufigkeitsangabe* zu ersetzen versucht.

*Jeans*¹⁶⁰⁾ hat in diesem Sinne die Aussage 1) wesentlich präzisiert. Die Aussage 2) hingegen — die uns das zu repräsentieren scheint, was *Boltzmann* eigentlich unter „*Hypothese der molekularen Unordnung*“ verstanden wissen wollte¹⁶¹⁾ — hat noch nicht die entsprechende Formulierung gefunden. Die folgenden Andeutungen stützten sich vor allem auf die Ausführungen von *Jeans* und versuchen den Anschluss an die Bemerkungen herzustellen, in denen *Burbury*^{161a)} wiederholt den Stosszahlansatz kritisiert hat.

18 b. Verschärfte Determination der Zustandsverteilung. Jeans-Gruppierung. Die Angabe der Zustandsverteilung Z_A reicht nicht aus, die Zahl der Zusammenstösse für das folgende Zeitelement Δt festzulegen. Dazu bedarf es noch der Angabe, wieviel *Paare von Molekülen* zu den Zusammenstössen verschiedener Art im Moment t_A bereitstehen¹⁶²⁾: Angabe der „*Gruppierung*“ der Moleküle, wie man vielleicht zur Abkürzung sagen darf.

Der Z_A -Stern, der im Γ -Raum der Zustandsverteilung Z_A zugeordnet ist [vgl. Nr. 12 b], zerfällt in Teilgebiete, entsprechend den verschiedenen *Gruppierungen*. Man denke unter ihnen diejenige bestimmt, auf die das grösste Γ -Volumen entfällt. Sie sei für das folgende „*Jeans-Gruppierung*“ genannt. Es liegen dann folgende Behauptungen vor¹⁶³⁾:

160) *Jeans* [2] und [Dynam. theory, § 62 ff.].

161) Bei der üblichen Terminologie wird leider nicht unterschieden zwischen: a) Stosszahlansatz, b) Hypothese der molekularen Unordnung. Siehe z. B. *Boltzmann*, *Gasth.* I, p. 21. Ebenso gebrauchen die französischen Autoren „*mouvement inorganisé*“ in beiden Bedeutungen. Siehe auch „*assumption A*“ in den Abhandlungen von *Burbury*. Bei *Jeans* sind die beiden *Begriffe* einander scharf gegenübergestellt. Die *Bezeichnung* „*molecular chaos*“ bedeutet aber trotzdem gelegentlich den Stosszahlansatz.

161a) *Burbury*, *Treatise* (1899), § 39, § 69. Ferner in zahlreichen Abhandlungen im *Phil. mag.* 1900—1908.

162) Wegen der einschränkenden Voraussetzung über die Kleinheit der Zellen ω_i (Anm. 110) hängt es nämlich noch von der genaueren Lage der Bildpunkte $m^{(k)}$ innerhalb ihrer ω -Zelle ab, ob zwei zugehörige Moleküle im folgenden Zeitelement Δt zum Zusammenstoss gelangen oder nicht.

163) *Jeans* [Dynam. theory, § 65, 66].

(Xa) Fast das ganze Volumen jedes Z_A -Sternes entfällt auf die entsprechende *Jeans*-Gruppierung und die mit ihr sehr nahe zusammenfallenden. Ein relativ nur sehr kleiner Rest entfällt auf die merklich abweichenden Gruppierungen.

(Xb) Die *Jeans*-Gruppierung liefert für das nächste Zeitelement Δt gerade dasjenige System von Stoszzahlen, das der Stoszzahlansatz angibt¹⁶⁴).

18c. Die Hypothese der molekularen Unordnung. Geht man nun auf die Bewegungsschar zurück, von der in Nr. 14c die Rede war, so hat man zu beachten:

Im Anfangsmoment t_A geht sie aus von *allen* Bewegungsphasen, die zu der *einen* Zustandsverteilung Z_A gehören; d. h. gerade von derjenigen Gesamtheit, auf welche sich die Aussagen (X) beziehen. Danach folgt unmittelbar aus (X), dass im *ersten Zeitelement*: t_A bis $t_A + \Delta t$ die *erdrückende Mehrzahl* der betrachteten Bewegungen den Stoszzahlansatz erfüllt.

In irgend einem späteren Moment t_B laufen die Bewegungen der betrachteten Schar in Γ -Punkte ein, welche schon voneinander verschiedene Zustandsverteilungen Z'_B, Z''_B usw. aufweisen. Andererseits ist in diesem Moment jede einzelne dieser Zustandsverteilungen z. B. Z'_B in der Schar im allgemeinen nur durch einen Teil der Bewegungsphasen vertreten, die den ihr zugehörigen „Z-Stern“ zusammensetzen.

Es bedarf da also noch einer ergänzenden Behauptung, die etwa folgendermassen zu formulieren wäre¹⁶⁵):

(XI) In jeder der genannten *Teilmengen* kommen die verschiedenen „Gruppierungen“ mit derselben relativen Häufigkeit vor, wie in der zugehörigen *vollen Menge*, von welcher die Aussagen (X) sprechen.

Erst wenn auch noch Behauptung XI zugegeben ist, lässt sich die Aussage rechtfertigen, dass nicht nur im *ersten Zeitelement* t_A bis $t_A + \Delta t$, sondern auch in allen *folgenden* die erdrückende Mehrzahl der betrachteten Bewegungen den Stoszzahlansatz erfüllen.

Behauptung (XI) könnte vielleicht eine gewisse *quantitative* Korrektur erfahren durch Bemerkungen, die *Burbury*^{161a}) entwickelt hat.

164) In Nr. 12b wurde noch von den Korrekturen abgesehen, welche in Gl. (35a) (Anm. 115) wegen der Undurchdringlichkeit der Moleküle einzuführen sind. *Hier* aber kommen diese Korrekturen in Betracht. Siehe *Jeans* l. c.

165) Über die Verträglichkeit oder Unverträglichkeit dieser Behauptung mit allen früheren liesse sich ersichtlich nur dadurch eine Entscheidung gewinnen, dass man durch rechnerische Verfolgung aller Bewegungen der Schar von t_A bis t_B die Zusammensetzung der Teilmenge bestimmt, was praktisch unmöglich ist.

Nach *Burbury* wird durch die Ausdehnung der Moleküle und durch die Kräfte, mit denen sie aufeinander wirken eine „correlation of velocities“ benachbarter Moleküle erzeugt, welche auf die Zahl der Zusammenstöße Einfluss hat. Da die *Jeans*sche Analyse keinesfalls über den Nachweis von (X a) und (X b) hinausgreift, kann sie über diese Korrekturen nichts entscheiden.

Aber wenn auch die Formulierung der „molekularen Unordnungshypothese“ noch viele Lücken aufweist, jedenfalls scheint klargestellt zu sein: der Umkehr- und Wiederkehrerwand richten sich nur gegen die *ursprüngliche* Fassung des Stosszahlansatzes, deren Unhaltbarkeit sie in der Tat nachweisen. Die *statistische Weiterbildung* des Stosszahlansatzes trägt hingegen schon allen Forderungen Rechnung, die aus jenen Einwänden erfließen¹⁶⁶).

III. Die „statistische Mechanik“ von W. Gibbs.

19. Das Axiomatisierungsproblem der Kinetostatistik. Um den Übergang von der *älteren* Fassung der kinetischen Theorie zu der noch skizzenhaften *statistischen* Fassung richtig zu bewerten, wäre ein Vergleich mit den anderen Disziplinen notwendig, in denen ebenfalls die Methoden der Wahrscheinlichkeitsrechnung Anwendung gefunden haben. Sie alle zeigen einen analogen Entwicklungsprozess:

Ursprünglich appelliert der Term „Wahrscheinlichkeit“ ganz offen an ein spezifisches *Abschätzungsgefühl*, das imstande sein soll, Lücken in den Beobachtungen und Rechnungen auszufüllen¹⁶⁷); vor allem an eine Art *instinktiven Wissens* darüber, welche elementaren Vorkommnisse in jedem Fall als „gleichmöglich“ gelten müssen^{167a}).

Später zeigt sich dann eine kritische Reaktion, die in den verschiedenen Anwendungsgebieten zu sehr verschiedenen Ergebnissen führte, nur ausnahmsweise aber zu einer vollständigen Verwerfung (dieses scheint z. B. für die „Theorie der Abstimmungen“ und die „Theorie der Zeugenaussagen“ der Fall zu sein¹⁶⁸). Überall, wo sich die bisherigen Ansätze *der Erfahrung gegenüber als fruchtbar erwiesen hatten*, wurde eine neue Formulierung gefunden, in der die bewährten Ansätze aufrechterhalten und weitergebildet werden (vgl. die Formu-

166) *Burbury* hat sich dieser Auffassung *nicht* angeschlossen.

167) Vgl. z. B. den Ansatz von *Krönig* in Nr. 2.

167a) Vgl. *J. v. Kries*, Die Prinzipien der Wahrscheinlichkeitsrechnung, Freiburg 1886, Kap. VIII.

168) Vgl. *H. Bruns*, Wahrscheinlichkeitsrechnung und Kollektivmasslehre, Leipzig 1906, § 63, 64.

lierung, welche die Kollektivmasslehre in die Theorie verschiedener Massenerscheinungen einführt¹⁶⁹).

Für eine entsprechende Durchbildung der kinetischen Theorie liegt ersichtlich nur erst eine Skizze vor, und es bleibt zweifelhaft, inwieweit sie sich durchführen lassen wird. Jedenfalls bezeichnet sie aber klar die Auffassung, welche die ehemaligen „Wahrscheinlichkeitshypothesen“ und die „Hypothesen“ über die Natur der Gasmoleküle [vgl. Nr. 1] erhalten müssen:

Die kinetischen „Erklärungen“ werden zu *Abbildungen* [vgl. Nr. 15] und dementsprechend jene beiden Gruppen von „Hypothesen“ zu *willkürlichen Festsetzungen über den Aufbau des abbildenden Schemas*; nämlich zu Festsetzungen

- 1) über die Struktur des Gasmodelles,
- 2) über die Auswahl der Bewegungsschar¹⁷⁰).

169) *Bruns* l. c., p. 93 ff.

170) Überall, wo in den Aussagen (IV)—(XI) (Nr. 14—17) der Ausdruck „erdrückende Mehrzahl“ gebraucht wurde, sollte im Anschluss an *Boltzmann* als Häufigkeitsmass das „*Volumen*“ entsprechender Gebiete im Γ -Raum genommen werden. Von der Wahl des Häufigkeitsmasses hängt ab, welches Vorkommnis sich in der Bewegungsschar als „erdrückend häufigstes“ hervorhebt. Man stösst hier also auf eine Frage, die in analoger Weise bei jeder Untersuchung auftritt, welche „*geometrische Wahrscheinlichkeiten*“ betrifft: mit welchem Recht bevorzugte *Boltzmann* dieses spezielle Häufigkeitsmass vor anderen? — Es seien gegeben zwei Scharen von Bewegungen; ihre G -Punkte mögen im Γ -Raum zu den konsekutiven Zeiten $t_1, t_2, t_3 \dots$ die Gebiete $(A_1), (A_2), (A_3) \dots$ resp. $(B_1), (B_2), (B_3) \dots$ erfüllen. Als Massbestimmung für die relative Häufigkeit der Bewegungen in der einen und der anderen Schar — das heisst ihrer G -Punkte — wird man offenbar nur eine solche zulassen können, bei welcher sich für die relative Häufigkeit dieser G -Punkte in allen Momenten $t_1, t_2, t_3 \dots$ dieselbe Zahl ergibt, und dies für jede beliebige Auswahl der Anfangsgebiete A_1 und B_1 . Bezeichnen wir diese relative Häufigkeit mit $\{A_s\} : \{B_s\}$, so fordern wir also, dass sei:

$$(I) \quad \frac{\{A_1\}}{\{B_1\}} = \frac{\{A_2\}}{\{B_2\}} = \dots = \frac{\{A_s\}}{\{B_s\}}.$$

Man gelangt nun unmittelbar zu folgenden Bemerkungen:

a) Das *Boltzmannsche* Häufigkeitsmass: $\{A_s\} = [A_s]$, $\{B_s\} = [B_s]$ erfüllt wegen des *Liouvilleschen* Theorems (Gl. 26) in der Tat die Invarianzforderung (I).

b) Nimmt man als Γ -Raum statt des (q, p) -Raumes einen (q, \dot{q}) -Raum und als Häufigkeitsmass die Volumina, welche die G -Punkte in diesem Raum erfüllen, so kommt man im allgemeinen in Widerspruch mit Forderung (I). Vgl. Anm. 77^a.

c) Nimmt man als Häufigkeitsmass das Integral

$$(II) \quad \int \dots \int F(E, \varphi_2, \dots, \varphi_{2rN-1}) d\varphi_1^1 \dots d\varphi_r^N,$$

erstreckt über das Gebiet, welches die G -Punkte jeweils im (q, p) -Raum erfüllen

Die Freiheit der Festsetzungen erscheint dabei in der Hauptsache nur an eine Forderung gebunden: *Das Schema soll in sich widerspruchsfrei sein.* Diese *Tendenz zur Axiomatisierung* bildet einen wesentlichen Faktor in der ganzen neueren Entwicklung der kinetischen Theorie; allgemeinere Beachtung von Seiten der Mathematiker¹⁷¹⁾ fand sie aber nur erst in der programmatischen Formulierung, die ihr *W. Gibbs* im Vorwort zu seiner „statistischen Mechanik“ (1901) gab.

20. Das Programm von W. Gibbs in seiner „statistischen Mechanik“. An der genannten Stelle bezeichnet *Gibbs* etwa folgendermassen das Ziel seiner Darstellung: Die statistisch-mechanischen Begriffe und Methoden seien bisher nicht als selbständige Disziplin ausgebaut worden, sondern immer nur als *Hilfsmittel* für die kinetische Theorie der Materie; die grössten Schwierigkeiten rührten bei dieser Art der Bearbeitung davon her, dass man sich immer bemühe, Hypothesen über die Struktur der Gasmodelle zugrunde zu legen, die möglichst allen Beobachtungstatsachen Rechnung tragen. „Schwierig-

— Bedeutung von F dieselbe wie in Gl. (28) —, so genügt diese Massbestimmung der Forderung (I) bei beliebiger, nur ein für allemal festgehaltener Wahl der Funktion F .

d) Die in (c) angegebene Klasse von Massbestimmung benutzt als Gewichtsfunktion die allgemeinste stationäre Dichtenverteilung (Gl. 28) im Γ -Raum.

e) Eine Gewichtsfunktion, die sich *nicht* auf die Form: $F(E, \varphi_2 \dots \varphi_{2rN-1})$ bringen lässt, kann nicht gleichzeitig erfüllen: die Forderung (I) und die Forderung, dass sie für ein bestimmtes Element des Γ -Raumes zu allen Zeiten t dieselbe Massbestimmung liefere.

f) Die Beschränkung der Gewichtsfunktion auf die weitaus speziellere Form: $F(E)$ ist gleichwertig mit der Beschränkung auf die „ergodische“ Dichtenverteilung (30) im Γ -Raum. (Da man in Nr. 13—15 immer nur mit einer Schar von Bewegungen mit gleichem E zu tun hat, so liefert hier die *Boltzmannsche* Massbestimmung mit $F = 1$ keine anderen Resultate als die allgemeinste ergodische mit $F = F(E)$).

Zusammenfassend erkennt man: Die *Boltzmannsche* Massbestimmung ist insofern *nicht ganz willkürlich*, als das *Liouvillesche* Theorem in Verbindung mit der Forderung (I) alle Massbestimmungen ausschliesst, ausser der in (c) angeführten Klasse, deren *einfachster Spezialfall* eben die *Boltzmannsche* Massbestimmung ist. *Willkürlich bleibt die Beschränkung der Gewichtsfunktion von $F(E, \varphi_2 \dots \varphi_{2rN-1})$ auf $F(E)$, sobald man sich nicht mehr auf die Behauptung beruft, dass die Gasmodelle ergodische Systeme sind.* — Dass man an dieser Spezialisierung auch in solchen Fällen festhalten zu müssen glaubt, wo sie *deutlich unzweckmässig* wird (vgl. Nr. 26 Ende), erklärt sich wohl zum Teil historisch: die vorbildlichen Arbeiten, in denen *Boltzmann* und *Maxwell* die statistisch mechanischen Methoden begründeten, waren eben noch ganz von jener Ergodenhypothese beherrscht.

171) Siehe *J. Hadamard* [1] und *H. Poincaré* [4].

keiten dieser Art haben den Verfasser vor dem Versuche zurückgeschreckt, die Geheimnisse der Natur zu erklären, und haben ihn genötigt, sich mit dem bescheideneren Ziel zu begnügen, einige der einfacheren Sätze aus dem statistischen Zweig der Mechanik aufzustellen. *Hier kann es keinen Irrtum in bezug auf Übereinstimmung der Hypothesen mit den Tatsachen in der Natur geben, denn so etwas wird hier gar nicht beansprucht. Der einzige Fehler, in den man noch verfallen kann, wäre eine mangelnde Übereinstimmung zwischen den Voraussetzungen und den Folgerungen. Einen solchen dürfen wir aber bei einiger Sorgfalt zu vermeiden hoffen*¹⁷²⁾.

Die folgenden Angaben über den Inhalt des *Gibbs*schen Buches sind nur so weit durchgeführt, als es für die Beurteilung folgender zwei Fragen erforderlich ist:

- 1) Inwieweit hat *Gibbs* das angekündigte Ziel erreicht, eine *in sich widerspruchsfreie* statistische Mechanik zu begründen?
- 2) Welches Verhältnis besteht zwischen den von *Gibbs* angegebenen Analogien zur Thermodynamik und den von *Boltzmann* angegebenen?

Besonders im Hinblick auf die erstere Frage hat man drei Gruppen von Untersuchungen auseinanderzuhalten, die sich in jener Darstellung kombiniert finden:

- a) Die definitionsgemässe Einführung gewisser *spezieller stationärer* Systemscharen — stationärer Dichtenverteilungen im Γ -Raum — sowie die Entwicklung von Theoremen über verschiedene Mittelwerte, welche jene Systemscharen *vermöge ihrer speziellen Verteilung* liefern.
- b) Behauptungen über das Verhalten *nichtstationärer* Systemscharen: darüber, wie sich eine nichtstationäre Dichtenverteilung im Γ -Raum allmählich „zerrührt“, und wie sich dabei gewisse Funktionen dieser Dichtenverteilung zeitlich verändern.
- c) Erörterungen, die zeigen sollen, dass zwischen dem Verhalten jener speziellen Scharen und dem thermodynamischen Verhalten eines warmen Körpers eine tiefgehende Analogie besteht.

21. Die Einführung gewisser spezieller stationärer Dichtenverteilungen im Γ -Raum (kanonische und mikrokanonische Verteilung). Nach einer Rekapitulation der Untersuchungen von *Boltzmann* über die allgemeinste stationäre Dichtenverteilung im Γ -Raum:

$$(52) \quad \varrho(q, \dot{q}) = F(E, \varphi_2, \dots, \varphi_{2r-N-1})$$

172) Zitiert nach der Übers. von *Zermelo*. Die Erörterungen l. c. pg. 171 zeigen, daß *Gibbs* sich weiterhin an dieses Axiomatisierungs-Programm kaum enger hält als etwa *Maxwell* und *Boltzmann*.

[vgl. Nr. 9d Gl. 28], beschränkt sich *Gibbs* in der Hauptsache auf folgende sehr spezielle Verteilungen¹⁷³⁾:

A) Die *mikrokanonische Verteilung*: ρ überall gleich Null, ausser zwischen den Energieflächen $E = E_0$ und $E = E_0 + \delta E_0$, wo δE_0 sehr klein ist. Innerhalb dieser Schale besitzt ρ einen konstanten Wert. Diese Verteilung der räumlichen Dichte $\rho(q, p)$ wird ersichtlich für ein $\delta E_0 = 0$ äquivalent mit der ergodischen Flächen-Dichten-Verteilung (31) in Nr. 10b.

B) Die *kanonische Verteilung*¹⁷⁴⁾

$$(53) \quad \rho(q, p) = e^{\frac{\Psi - E}{\Theta}}.$$

Dabei ist $E(q, p)$ die Totalenergie, die das Gasmodell besitzt, falls sein Phasenpunkt G im Γ -Raum die Lage (q, p) hat. — Θ ist eine *willkürliche Konstante*, der „Modul“ der Verteilung (53). — Ψ ist eine *zweite Konstante*, die sich aus der Forderung bestimmt, dass das über den *ganzen* Γ -Raum erstreckte Integral

$$(54) \quad \int \dots \int \rho \cdot dq_1^1 \dots dp_r^N = 1$$

sein soll, d. h. aus:

$$(55) \quad \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int e^{\frac{\Psi - E}{\Theta}} dq_1^1 \dots dp_r^N = 1.$$

Durch diese Verfügung wird bei der Berechnung des *Schar-Mittelwertes* einer Phasenfunktion $f(q, p)$

$$(56) \quad \overline{f(q, p)} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int f \cdot e^{\frac{\Psi - E}{\Theta}} dq_1^1 \dots dp_r^N}{\int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int e^{\frac{\Psi - E}{\Theta}} dq_1^1 \dots dp_r^N}$$

der Nenner auf den bequemen Wert „Eins“ reduziert.

Den späteren Anwendungen entsprechend, hänge dabei die potentielle Energie Φ nicht nur von den Koordinaten q ab, sondern noch von irgendwelchen Parametern $r_1, r_2 \dots r_m$ — etwa von der Stellung irgendwelcher Kraftzentren, die auf die Moleküle des Gases Fernkräfte ausüben¹⁷⁵⁾.

173) Siehe noch die in Anm. 189 erwähnten Scharen.

174) Die auf Gl. (61) und (62) folgenden Erörterungen sowie die Ausführungen am Beginn von Nr. 24a und Mitte Nr. 25 suchen klarzustellen, was *Gibbs* zur Einführung dieser speziellen Scharenverteilung veranlasst haben dürfte. Siehe *Gibbs* l. c. Cap. II u. Cap. XIV pg. 187, 188.

175) Im Beispiel (Anm. 67) bilden die Intensität des Kraftfeldes und die Stempelstellung solche Parameter.

Ein gleiches gilt dann von der Totalenergie

$$E = E(q, p; r_1, r_2, \dots)$$

und damit von den rechten Seiten der *Hamiltonschen* Gleichungen (22), welche die Strömung der *G*-Punkte im Γ -Raum dirigieren.

Man kann nun über die Parameter r_1, r_2, \dots zwei verschiedene Festsetzungen treffen:

1) Es werden ihnen zwar ganz beliebige Werte zuerteilt, aber sie werden zeitlich nicht verändert. In diesem Fall bleibt das System der Stromlinien im Γ -Raum zeitlich unverändert, und die Dichtenverteilung (53) hält sich *stationär* aufrecht.

2) Die Parameterwerte seien willkürlich gegebene Funktionen der Zeit: $r_1(t), r_2(t), \dots$. In diesem Falle ändert sich für jeden Punkt des Γ -Raumes fortlaufend die ihm zugehörige Strömungsrichtung, und die Dichtenverteilung (53) wird sich *nicht* stationär aufrecht erhalten.

22. Mittelwerts-Relationen bei kanonisch verteilten System-scharen.

Wir haben zunächst Verfügung (1) festzuhalten. Unter dieser Annahme bildet *Gibbs* für einige spezielle Phasenfunktionen $f(q, p)$ die durch (56) definierten *Mittelwerte über die kanonische Gesamtheit*, und es wird hauptsächlich bestimmt:

A) die *Streuung*, welche eine solche Funktion f innerhalb der kanonischen Gesamtheit um ihren Mittelwert \bar{f} aufweist;

B) die Abhängigkeit der Mittelwerte \bar{f} vom Modul Θ und den Parametern r_1, r_2, \dots .

Die Relationen, die *Gibbs* hierbei aufstellt, werden unmittelbar aus den Definitionsgleichungen für die Mittelwerte abgeleitet. Sie beruhen auf der Wahl der dabei benutzten Gewichtsfunktion: $e^{\frac{\Psi - E}{\Theta}}$. Für die Behandlung der Frage B) ist zu beachten: dass die Gewichtsfunktion, d. h. die kanonische Dichtenverteilung, abhängt: 1) *explicit* von Θ ; 2) vermöge E von den r_1, r_2, \dots ; 3) vermöge Ψ von Θ und den r_1, r_2, \dots . Es seien hier einige Resultate dieser Art angeführt, soweit sie uns für die weiteren Erörterungen notwendig sind.

22a. Einige der Gibbsschen Resultate. 1. Bei Berücksichtigung des Umstandes, dass die Zahl der Freiheitsgrade eines Gasmodelles von der Grössenordnung der Trillion ist, beweist *Gibbs* folgendes Theorem¹⁷⁶⁾:

176) l. c. Cap. VII, p. 73. Vgl. den in Fussnote 2 p. 75 diskutierten Ausnahmefall. Wie in Behauptung (XII) die Kleinheit der Dispersion mit der enormen

(XII) In einer mit dem Modul $\Theta = \Theta_0$ *kanonisch* verteilten Gasmodellschar besitzt die erdrückende Mehrzahl aller Individuen sehr nahe ein und denselben Wert der Totalenergie; $E = E_0$.

2. Die kinetische Energie jedes Moleküles, z. B. die des k -ten, ist eine definite quadratische Form seiner Momente $p_1^k \dots p_r^k$. Sie lässt sich aber immer als halbe Summe der Quadrate gewisser r linear-homogener reeller Verbindungen dieser Momente darstellen. Diese Verbindungen $u_1^k \dots u_r^k$ — sogenannte „Momentoide“¹⁷⁷⁾ — lassen sich dabei noch auf unendlich viele Weisen wählen. *Gibbs* beweist nun für die über die kanonische Schar gebildeten Quadratmittel der Grössen $u_1^1 \dots u_r^N$ die Gleichung:

$$(57) \quad \overline{\frac{1}{2} (u_1^1)^2} = \dots = \overline{\frac{1}{2} (u_s^k)^2} = \dots = \overline{\frac{1}{2} (u_r^N)^2} = \frac{\Theta}{2},$$

Grösse von $2rN$ zusammenhängt, macht man sich bequem an folgendem Beispiel klar (l. c. p. 79): Das Gasquantum bestehe aus N Punktmolekülen, die elastisch an Gleichgewichtslagen gebunden sind. Die Koordinaten x, y, z jedes Moleküles seien von seiner Gleichgewichtslage aus gerechnet. Dann ist $q_1 = x_1, q_2 = y_1, \dots, q_{3N} = z_N; p_1 = m\dot{x}, \dots, p_{3N} = m\dot{z}_N$, also

$$E = \frac{x}{2} \sum_1^{3N} q_h^2 + \frac{1}{2m} \sum_1^{3N} p_h^2.$$

Die Flächenschar $E = \text{const.}$ besteht aus einer Schar ähnlicher „Ellipsoide“, deren Oberfläche mit E enorm rasch wächst, nämlich wie $(\sqrt{E})^{6N-1}$. Die Zahl der Individuen der Schar (53), für die \sqrt{E} zwischen gegebenen, infinitesimal benachbarten Grenzen liegt, ist hier

$$(A) \quad \text{const. } R^{6N-1} \cdot c \frac{R^2}{\Theta^2} dR$$

(R zur Abkürzung \sqrt{E}). Als häufigsten, ferner als mittleren Energiewert und als Quadratmittel der Abweichung vom Mittelwert findet man:

$$E_0 = (6N - 1) \frac{\Theta}{2}, \quad E = 6N \frac{\Theta}{2}, \quad \overline{(E - \bar{E})^2} = 3N\Theta^2.$$

Bei Benützung des üblichen Masses ergibt sich also

$$(B) \quad \frac{\overline{(E - \bar{E})^2}}{(\bar{E})^2} = \frac{1}{3N}$$

als die gesuchte „Dispersion“. Man vergleiche mit der Verteilung (A) der *Gasmodellschar* die Maxwell'sche Verteilung für die Absolutgeschwindigkeit c in einer *Schar von Punktmolekülen* und die Dispersion, welche sie für die kinetische Energie λ dieser Moleküle liefert:

$$(A') \quad \text{const. } c^2 \cdot e^{-\alpha c^2} dc \qquad (B') \quad \frac{\overline{(\lambda - \bar{\lambda})^2}}{(\bar{\lambda})^2} = \frac{1}{3}.$$

177) Diese Bezeichnung hat *Boltzmann* (1882) [13] eingeführt. Ebendort Diskussion des Gegensatzes zwischen Moment und dessen *Verallgemeinerung*, dem Momentoid.

woraus sich für den *Scharmittelwert* der kinetischen Energie des ganzen Gasmodelles folgende einfache Beziehung zum Scharmodul Θ ergibt:

$$(58) \quad \bar{L} = \frac{rN\Theta}{2}.$$

3. Das Gasmodell übt in jedem Augenblick auf die oben erwähnten Kraftzentren oder den Stempel eine gewisse Rückwirkung aus: in einer bestimmten Bewegungsphase (q, p) wirkt es „entlang des Parameters r_h “ mit der generalisierten Kraft

$$(59) \quad R_h(q, p; r) = - \frac{\partial \Phi}{\partial r_h} = - \frac{\partial E}{\partial r_h}$$

nach außen. Differenziert man Gl. (55) nach r_h und kombiniert mit Gl. (59), so ergibt sich unmittelbar folgende Relation für den *Scharmittelwert* von R_h :

$$(60) \quad \overline{R_h} = - \frac{\partial \Psi}{\partial r_h}.$$

22b. Beziehung zum Maxwell-Boltzmannschen Verteilungsgesetz. Um sich einen Überblick über diese und analoge Relationen zu verschaffen, wie sie *Gibbs* entwickelt, empfiehlt es sich, folgende Frage zu berühren, die allerdings den Rahmen der *Gibbs*schen Darstellung wesentlich überschreitet¹⁷⁸).

Sei $f(q, p)$ eine Phasenfunktion, die ihren Wert nicht ändert, wenn man die Moleküle untereinander vertauscht; sie wird also einen bestimmten Wert aufweisen, falls unter den Molekülen des Gases die zu $E_0, r_1 \dots r_m$ gehörige Maxwell-Boltzmannsche Verteilung (46) herrscht — den Wert:

$$(61) \quad [f(q, p)]_{E_0, r}^{\text{M.B.}} = B(E_0, r_1 \dots r_m).$$

Sei ferner

$$(62) \quad \overline{f(q, p)} = g(\Theta, r_1 \dots r_m),$$

der Mittelwert gebildet über jene kanonische Gasmodellschar, deren Modul $\Theta = \Theta_0$ gerade — vgl. (XII) — dem Energiewert E_0 angepasst ist. *Welcher Zusammenhang besteht dann zwischen den Grössen (62) und (61)?*

Nach (XII) ist zunächst plausibel, dass *im allgemeinen* der *kanonische* Scharmittelwert (62) sehr nahe zusammenfallen wird mit dem Mittelwert, gebildet für eine zu $E = E_0$ gehörige *mikrokanonische* oder auch *ergodische* Schar: In der Tat fällt dann auch z. B. die

178) Die Dissertation von *L. S. Ornstein* (1908) [1] enthält eine eingehende Untersuchung dieser Frage. Siehe besonders l. c. p. 119.

Gl. (57) zusammen mit einer Relation, welche Boltzmann (1871) für ergodische Scharen abgeleitet hatte¹⁷⁹⁾. Die mikrokanonische Schar ist aber weiter sehr nahe gleichwertig mit einer Schar, welche mit konstanter Dichte über die zu

$$E(Z) \equiv \sum a_i \varepsilon_i = E_0$$

gehörige „Schale“ im Γ -Raum verteilt ist (vgl. Nr. 12c).

Ergänzt man nun die Gibbs'sche Darstellung durch die in Nr. 13 (I) besprochenen Untersuchungen von Boltzmann, so folgt schliesslich: *in einer kanonisch verteilten Gasmodellschar weist die erdrückende Mehrzahl der Individuen die zu r_1, \dots, r_m und $E_0 = \bar{E}$ gehörige Maxwell-Boltzmannsche Verteilung (46) auf.*

Aus dem Gesichtspunkt der Boltzmann'schen Darstellung erscheint somit die Einführung der kanonischen Verteilung als ein *analytischer Kunstgriff*, der einigermassen an Dirichlet's „Diskontinuitätsfaktor“ erinnert¹⁷⁸⁾: Bei der Mittelwertbildung (56) zur Berechnung von $\bar{f}(q, p)$ bleibt die Integration immer unveränderlich über den unendlichen Γ -Raum erstreckt; die *entscheidende Hauptmasse* aller Gasmodelle aber wird durch passende Regulierung des Moduls Θ und der Parameter $r_1 \dots r_m$ jeweils auf Γ -Gebiete aufgeschoben, welche diejenige M.-B.-Vert. liefern, die zum vorgegebenen E_0 und den übrigen vorgeschriebenen Bedingungen gehört.

22c. Die Gibbs'sche Massfunktion σ für die Abweichung von der kanonischen Verteilung. Als Hilfsmittel für die Untersuchungen nichtstationärer ρ -Verteilungen führt Gibbs eine Massfunktion ein für die Abweichung, welche eine beliebig vorgegebene ρ -Verteilung gegen die kanonische Verteilung mit gleichem \bar{E} aufweist. Diese Funktion heisse σ und ist definiert durch¹⁸⁰⁾

$$(63) \quad \sigma = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int \rho \lg \rho \, dq_1^1 \dots dp_r^N.$$

Ihr Mass-Charakter ist durch Sätze von folgender Art gekennzeichnet:

(XIII) Wird eine *gegebene Menge* von G -Punkten über ein *gegebenes Gebiet* des Γ -Raumes verteilt, so nimmt σ seinen relativ kleinsten Wert an, falls diese Menge innerhalb des Gebietes mit *überall gleicher Dichte* verteilt wird.

179) Boltzmann [4]. Nur durch eine Reihe von Zusatzannahmen kann man von Gl. 57 zur Gl. 57' in Nr 24a übergehen.

180) Gibbs bezeichnet diese Funktion und die durch (66) eingeführte Funktion Σ unterschiedslos mit $\bar{\eta}$. Der Beweis der Behauptungen (XIII)–(XIV) l. c. Cap. XI.

(XIII a) Wenn die Totalmenge der G -Punkte, die auf jedes Energiegebiet $E, E + \delta E$ entfällt, gegeben ist, so nimmt σ seinen kleinsten Wert an, falls ρ entlang jeder einzelnen Energiefläche konstant ist.

(XIV) Wenn für eine Schar von der Totalmenge Eins der Mittelwert \bar{E} gegeben ist, so liefert die zu \bar{E} gehörige *kanonische* Scharverteilung den relativ kleinsten Wert von σ .

Beim Beweis von (XIII) und (XIII a) kommt in der Definition von σ allein die „Konkavität“ des Integranden $\rho \lg \rho$ in Betracht, und diese Aussagen werden also auch z. B. für den Integranden ρ^{2n} gültig bleiben. Damit aber bei den in (XIV) gegebenen Nebenbedingungen gerade die *kanonische* Scharverteilung ausgezeichnet erscheine, war σ in jener speziellen Weise zu konstruieren.

Die bisher angeführten, *vorbereitenden* Resultate vom Typus der Gleichungen (57), (58), (60) oder der Aussagen (XII)—(XIV) leitet Gibbs durch elementare, *vollständig durchführbare Umformungen* her. In der Tat handelt es sich soweit auch nur um die unmittelbaren rechnerischen Folgen aus der speziellen ρ -Wahl (53).

An ihre Stelle treten *skizzenhafte Erwägungen*, sobald sich die Untersuchung dem Hauptgegenstand des Gibbs'schen Buches zuwendet: den *nichtstationären Gesamtheiten*. Es liegt das daran, dass eigentlich nur erst hier der *dynamische* Charakter der behandelten statistischen Gesamtheiten zur Geltung kommt.

23. Nichtstationäre Dichtenverteilungen im Γ -Raum.

23 a. Das „Zerrühren“ der nichtstationären Verteilungen. Man hat da vor allem die Aussagen zu analysieren, welche im Kap. XII des Buches entwickelt werden. Sie beziehen sich auf die Frage: Was wird im Laufe der Zeit aus einer $\rho(q, p)$ -Verteilung, welche *nicht* die Form (52) besitzt und die also *nicht* imstande ist, sich stationär aufrecht zu erhalten?

Es sei der Γ -Raum irgendwie in sehr kleine, aber wesentlich nicht verschwindend kleine Zellen Ω geteilt: $\Omega_1, \Omega_2 \dots \Omega_\lambda \dots$ die etwa gleichgroße Würfel sein können. Der Mittelwert, den die „*feine*“ Dichte $\rho(q, p, t)$ im Moment t für die Zelle Ω_λ liefert, sei als „*grobe*“ Dichte $P_\lambda(t)$ — lies „gross ρ “ — dieser Zelle bezeichnet. Es ist wegen (54):

$$(64) \quad \sum P_\lambda(t) = 1.$$

Die für alles Folgende grundlegende Behauptung, zu der hier Gibbs gelangt, lässt sich dann so formulieren:

(XV) Jede nichtstationäre *feine* Dichtenverteilung wird im (sta-

tionären) Strömungsfeld des Γ -Raumes derart „zerrührt“, dass die zugehörigen *groben* Dichten allmählich stationärbleibende Werte annehmen.

H. A. Lorentz¹⁸¹⁾ charakterisiert diese Tendenz zu einer stationären P -Verteilung noch näher durch folgende ergänzende Behauptung:

(XV) Jene Grenzwerte von P sind entlang den einzelnen Flächen konstanter Energie konstant;

$$(65) \quad \lim_{t \rightarrow +\infty} P(t, p, q) = F(E).$$

Zur Begründung seiner Behauptung beruft sich *Gibbs* vor allem auf die *Anschauung*: Zerrühren eines (nichtdiffundierenden) Farbstoffes in einem farblosen Lösungsmittel, und giebt weiterhin eben dieser Begründung eine mehr rechnerische Fassung — in durchsichtiger Form bei *Lorentz* reproduziert.

Bemerkungen zu (XV) und (XV'): 1. Im Hinblick auf die später zu besprechenden Analogien zur Thermodynamik ist es wichtig zu wissen, von welcher *Größenordnung* die Zeiten sein mögen, nach welchen sich jene stationären P -Werte angenähert eingestellt haben werden. Nehmen wir irgend einen normalen Wert für die Totalenergie des Gasmodelles und fassen wir zunächst die Zeit ins Auge, die ein G -Punkt durchschnittlich braucht, um von einer Ω_i -Zelle auslaufend wieder zu ihr zurückzukehren. Es handelt sich hier ersichtlich um Zeiten von der Art jener „enorm grossen“ *Poincaré-Zermelo*-schen Wiederkehrperioden, die uns im „Wiederkehrerwand“ (Nr. 7b) begegnet sind. Solange man also — wie es *Gibbs* und *Lorentz* tun — bei der Begründung der Behauptung (XV) und (XV') keine anderen Umstände in Rechnung zieht als diejenigen, welche beim Zerrühren eines Farbstoffes in Betracht kommen, so kann man die angenäherte Stationarität von P und den angenäherten Eintritt der P -Verteilung (65) nur erst nach vielen *Poincaré-Zermelo*-Epochen erwarten. 2. Die Beh. (XV') und einige später auszuführenden Aussagen stehen ersichtlich in enger Beziehung zur Ergodenhypothese¹⁸²⁾. 3. Die rechnerische Analyse, welche *Gibbs* und *Lorentz* für den Vermischungsprozess geben, enthält eine wesentliche Unvollkommenheit: sie benützt die Bezeichnung „Dichte“ schwankend im Sinne von ρ und P , und nur dadurch wird verständlich, wie jener Kalkül so einfach und ohne

181) *Lorentz* (1906) [2] § 79.

182) *Gibbs* l. c. p. 174: „Die mikrokanonische Gesamtheit, in der alle Systeme die gleiche Energie besitzen, stellt in vielen Fällen einfach die *Zeitgesamtheit* dar, d. h. die Gesamtheit der Phasen, durch die ein einzelnes System im Laufe der Zeit hindurchgeht.“

besondere Annahmen eine mit wachsender Zeit wachsende Vermischung ergeben konnte¹⁸³).

Aus dem *Liouvilleschen* Theorem Gl. (26) und (26') ergibt sich unmittelbar, dass die Grösse σ , welche die Verteilung der *feinen* Dichte ϱ kontrolliert, bei jenem Vermischungsprozess zeitlich exakt konstant bleibt; die in analoger Weise aus der *groben* Dichte P aufgebauete Funktion

$$(66) \quad \Sigma = \sum P_i \lg P_i$$

kann sich hingegen sehr wohl mit der Zeit verändern¹⁸⁴). *Gibbs* versucht gleichzeitig mit der Beh. (XV) die folgende Behauptung zu beweisen¹⁸⁵):

(XVI) Jede nichtstationäre ϱ -Verteilung wird durch die im Γ -Raum herrschende stationäre Strömung derart zerrührt, dass für das Inhomogenitätsmass Σ der P -Verteilung gilt:

$$(67) \quad \lim_{t \rightarrow +\infty} \Sigma(t) \leq \Sigma(t_0).$$

Bemerkungen zu (XVI): 1. *Gibbs* hebt ausdrücklich hervor: er versuche nur eine Aussage über den $\lim \Sigma(t)$ für $t = +\infty$ zu beweisen, nicht aber die Aussage, dass $\Sigma(t_2) < \Sigma(t_1)$, falls nur $t_2 > t_1$ ist¹⁸⁶). 2. Für die späteren Anwendungen ist entscheidend, *wie* niedrig der Limes ausfällt. Gibt man Beh. (XV') zu und kombiniert sie mit dem (von σ auf Σ übertragenen Theorem (XIIIa)), so erhält man für jenen Limes einen Wert, der noch *beliebig stark* über demjenigen Wert bleiben kann, welcher zur entsprechenden *kanonischen* ϱ -Verteilung gehört. 3. Die Bemerkung (1) zu (XV) überträgt sich auf die Frage, nach welcher Zeit $\Sigma(t)$ merklich seinen Grenzwert erreicht.

183) T. u. P. Ehrenfest (1906) [1].

184) Seien (q, p) die Koordinaten, die ein G -Punkt im Moment t besitzt, falls er im Moment 0 die Lage (q_0, p_0) hatte. Es ist

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int \varrho \lg \varrho dq_1^1 \dots dp_r^N = \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int \varrho \lg \varrho \frac{\partial(q_1^1 \dots p_r^N)}{\partial(q_{10}^1 \dots p_{r0}^N)} dq_{10}^1 \dots dp_{r0}^N.$$

Nach Anm. 77 ist die Transformationsdeterminante gleich Eins, und nach (26') ist $\varrho \lg \varrho = \varrho_0 \lg \varrho_0$, also das letzte Integral gleich $\sigma(0)$. Für P trifft hingegen die zu (26') analoge Aussage nur mehr angenähert zu. Vgl. Anm. 195.

185) l. c. p. 153 oben.

186) l. c. p. 153. Dies ist deshalb bemerkenswert, weil *Gibbs* hier offenbar fühlte, dass sein Beweis mehr lieferte, als er nach den Voraussetzungen liefern durfte. Der für die Irreversibilitätstheorie sehr wichtige vorletzte Absatz des Cap. XII ist uns unverständlich.

23 b. Das Verhalten spezieller nichtstationärer Gasmodellscharen. Um zu Analogien mit den Sätzen der Thermodynamik zu gelangen, behandelt *Gibbs* weiterhin das Verhalten gewisser spezieller nichtstationärer Scharen.

Es handelt sich dabei hauptsächlich um folgende beiden Probleme:

A) Bis zur Zeit t_A mögen alle Parameter r_1, r_2, \dots konstant die Werte r_1^A, r_2^A, \dots besitzen, und bis dahin möge die zu diesen Parameterwerten und zum Modul Θ^A gehörige kanonische Phasenverteilung

$$(68) \quad \rho^A = e^{\frac{\psi^A - E^A}{\Theta^A}}$$

geherrscht haben. Von da ab werden den Parametern r_1, r_2, \dots beliebige zeitliche Änderungen erteilt. Es sind die nun eintretenden Phasenverteilungen zu verfolgen.

B) Es werde der Fall betrachtet, dass das Molekularsystem in zwei Teile I und II geteilt ist, die zwar in Wechselwirkung stehen aber doch so, dass die Totalenergie E sich additiv aus den Energien beider Teile aufbaut:

$$(69) \quad E = E_I + E_{II}.$$

Für t_A sei die Phasenverteilung

$$(70) \quad \rho^A = e^{\frac{\psi_I - E_I}{\Theta_I} + \frac{\psi_{II} - E_{II}}{\Theta_{II}}}$$

vorgegeben; die Parameter r_1, r_2, \dots mögen *dauernd* konstant gehalten werden. [Es lässt sich leicht zeigen, dass diese Verteilung sich im allgemeinen nicht aufrecht erhalten kann.] Es sind die nun eintretenden Phasenverteilungen zu verfolgen.

Die Behauptungen, zu denen *Gibbs* hier gelangt, wären etwa folgendermassen zu formulieren¹⁸⁷):

(XVII) Besteht die in (A) erwähnte Änderung der Parameter in einem *einmaligen diskontinuierlichen Übergang* zu den Werten r_1^B, r_2^B, \dots , die weiterhin dauernd festgehalten werden, so ist die nach unendlicher Zeit sich einstellende P -Verteilung so beschaffen, dass sie (für alle Mittelwertbildungen) sehr nahe durch eine bestimmte *kanonische*

187) Diese Behauptungen treten l. c. in Cap. XIII, wo sie abgeleitet werden, in anderer Form auf als in Cap. XIV, wo sie bei der Diskussion der thermodynamischen Analogieen benutzt werden. Wir folgen der letzteren Formulierung und der Darstellung von *Lorentz* [2].

ρ -Verteilung:

$$(71) \quad \rho^B = e^{\frac{\mu^B - E^B}{\Theta^B}}$$

ersetzt werden kann.

(XVIII) Erfolgt in (A) die Änderung der Parameter $r_1, r_2 \dots$ unendlich langsam, so ändert sich die P -Verteilung derart, dass sie fortlaufend sehr nahe durch *kanonische* ρ -Verteilungen ersetzt werden kann. Dabei bleibt Σ sehr nahe konstant.

(XIX) Bei der unter (B) geschilderten Anordnung ist die für $t = +\infty$ sich einstellende P -Verteilung ebenfalls sehr nahe durch eine bestimmte *kanonische* ρ -Verteilung ersetzbar.

Bemerkung zu (XVII)–(XIX). Gibbs sucht diese Behauptungen zu beweisen, indem er (XV) und (XVI) mit dem von σ auf Σ übertragenen Minimum-Theorem (XVI) kombiniert. Beachtet man aber Bemerkung (2) zu (XVI), so erkennt man folgendes: Während die Erörterungen der Kap. XI und XIII in allen diesen Fällen höchstens ein gewisses *Näherkommen* an die kanonische Verteilung nachweisen, verfährt das Kap. XIV bei der Diskussion der Analogien zur Thermodynamik so, als ob das *angenäherte Erreichtwerden* der kanonischen Verteilung nachgewiesen worden wäre. Nur erst dieser Sprung, der inmitten der elementaren, aber weitläufigen Umformungen von einer Ungleichung zur anderen leicht verborgen bleibt^{187a}), lässt aus den Erwägungen allgemeiner *qualitativer* Natur, die Gibbs über nichtstationäre Scharen anstellt, die *quantitative* Aussage hervorgehen, dass in so vielen Fällen die Endverteilungen nahe-kanonisch sind.

Für die folgenden Ausführungen nehmen wir die Behauptungen (XV)–(XIX) als zugestanden an.

24. Die Analogien zum beobachtbaren Verhalten warmer Körper.

Es seien hier für einige spezielle, aber typische Fragen das Gibbs'sche und Boltzmann'sche Verfahren einander gegenübergestellt. Um ihren *begrifflichen Gegensatz* bequem überblickbar zu machen, ist es zweckmässig, den *Parallelismus ihres Rechenapparates* möglichst scharf hervortreten zu lassen. Wir stellen da zunächst einige Hilfsformeln zusammen.

24a. Aufstellung einiger Hilfsformeln. Die *Maxwell-Boltzmann'sche* Verteilung der Molekülphasenpunkte im μ -Raum (Gl. 46)

187a) Siehe besonders l. c. p. 165, wo der Beweis für die Beh. XIX abgeschlossen wird. Vgl. Anm. 195.

lässt sich ersichtlich auch in folgender Form schreiben:

$$(53') \quad a_i = e^{\frac{\psi - \varepsilon_i}{\vartheta}},$$

wo die Energie ε_i , die ein Molekül aufweist, falls sein Phasenpunkt in der i^{ten} μ -Zelle liegt, noch abhängen kann von den oben eingeführten Parametern r_1, \dots, r_m . Die Grösse ϑ kann man entweder direkt vorgeben, in welchem Falle sich dann ψ aus der Forderung

$$(55') \quad \sum_i a_i = \sum_i e^{\frac{\psi - \varepsilon_i}{\vartheta}} = N$$

und die Totalenergie E des Gases sich aus

$$(72) \quad E = \sum_i a_i \varepsilon_i = \sum_i \varepsilon_i e^{\frac{\psi - \varepsilon_i}{\vartheta}}$$

bestimmen würde, oder man kann umgekehrt bei gegebener Totalenergie ausser ψ auch ϑ durch (55') und (72) bestimmt denken. Die Kraft, welche die N Moleküle bei dieser Verteilung in Richtung des Parameters r_h nach aussen ausüben, ist gegeben durch:

$$(59') \quad R_h = \sum_i a_i \left(- \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial r_h} \right);$$

differenziert man die Relation (55') nach r_h , so ergibt sich eine Umformung von (59') in:

$$(60') \quad R_h = - \frac{\partial}{\partial r_h} (N\psi).$$

Die Rechnung, durch welche Gibbs Gl. (57) ableitet, erscheint als Übertragung derjenigen Rechnung, durch welche Boltzmann (1871) aus (53') folgende Beziehung herleitete¹⁸⁸⁾:

$$(57') \quad \frac{1}{N} \sum_1^N \frac{1}{2} (u_1^k)^2 = \frac{1}{N} \sum_1^N \frac{1}{2} (u_2^k)^2 = \dots = \frac{1}{N} \sum_1^N \frac{1}{2} (u_r^k)^2 = \frac{\vartheta}{2}.$$

Daraus für die gesamte lebendige Kraft der N Moleküle:

$$(58') \quad L = \frac{Nr\vartheta}{2}.$$

Geht man von derjenigen *M.-B.-Vert.* (53'), welche $\vartheta, r_1 \dots r_m$ entspricht, zu jener über, welche $\vartheta + \delta\vartheta, r_1 + \delta r_1 \dots r_m + \delta r_m$ entspricht, so erhält man für diese Variation aus (55') folgende Identität:

$$\begin{aligned} \sum_i e^{\frac{\psi - \varepsilon_i}{\vartheta}} \delta \left(\frac{\psi}{\vartheta} \right) + \sum_i e^{\frac{\psi - \varepsilon_i}{\vartheta}} \varepsilon_i \frac{\delta \vartheta}{\vartheta^2} \\ - \sum_i e^{\frac{\psi - \varepsilon_i}{\vartheta}} \frac{1}{\vartheta} \left(\frac{\partial \varepsilon_i}{\partial r_1} \delta r_1 + \dots + \frac{\partial \varepsilon_i}{\partial r_m} \delta r_m \right) = 0, \end{aligned}$$

188) Boltzmann [3]. An der genannten Stelle für den speziellen Fall kartesischer Koordinaten. Vgl. Boltzmann, Gastheorie 2, p. 124.

daraus erhält man mit Hilfe von (55'), (72) und (59') folgende Beziehung:

$$(73') \quad N \delta \left(\frac{\psi}{\vartheta} \right) + \frac{E}{\vartheta^2} \delta \vartheta + \frac{1}{\vartheta} (R_1 \delta r + \dots R_m \delta r_m) = 0.$$

Geht man von derjenigen *kanonischen* Verteilung (53), welche $\Theta, r_1 \dots r_m$ entspricht, zu jener über, welche $\Theta + \delta \Theta, r_1 + \delta r_1 \dots r_m + \delta r_m$ entspricht, so erhält man für diese Variation aus (55) und (59) in ganz analoger Weise:

$$(73) \quad \delta \left(\frac{\Psi}{\Theta} \right) + \frac{\bar{E}}{\Theta^2} \delta \Theta + \frac{1}{\Theta} (\bar{R}_1 \delta r_1 + \dots \bar{R}_m \delta r_m) = 0.$$

Nach diesen formalen Vorbereitungen stellen wir die typischen Analogien zum sichtbaren Verhalten eines warmen Körpers zusammen.

24b. Das Gas im Wärmegleichgewicht und der Temperaturausgleich zweier verschieden warmer Körper. 1. *Interpretation des Verhaltens, welches das Gas bei gegebener Totalenergie E_0 und bei gegebenen $r_1 \dots r_m$ im Fall des Wärmegleichgewichtes zeigt.*

Boltzmann: Man greife im Γ -Raum die „Schale“ von Γ -Punkten heraus, welche der vorgegebenen Totalenergie E_0 entsprechen. Die erdrückende Mehrzahl dieser Phasenpunkte erteilt den Molekülen des Gasmodelles sehr nahe eine entsprechende *M.-B.-Vert.* (53') — vgl. Nr. 13 (I). Man berechne für *diese* Zustandsverteilung z. B. den Druck und die übrigen Reaktionskräfte, die kinetische Energie pro molekularen Freiheitsgrad usw. nach (57'), (60') und ähnlichen.

Gibbs: Man berechne für die zu $\bar{E} = E_0$ und den gegebenen $r_1 \dots r_m$ -Werten gehörige kanonische Gasmodellschar¹⁸⁹⁾ die *Scharmittelwerte:* \bar{R}_k, \bar{L} usw. nach (57), (60) und ähnlichen.

2. *Interpretation des Temperaturengleiches bei Berührung zweier verschieden warmer Körper K_I und K_{II} .*

189) Wenn ausser der Totalenergie noch die Werte anderer Bewegungsintegrale, z. B. für ein freies System die Flächenmomente $F_1(q, p), F_2(q, p), F_3(q, p)$, vorgeschrieben sind, so greift *Boltzmann* die betreffenden Gebiete des Γ -Raumes heraus, während dann *Gibbs* mit einer Scharverteilung

$$\frac{\Psi - E}{\Theta} + \frac{F_1}{\Omega_1} + \frac{F_2}{\Omega_2} + \frac{F_3}{\Omega_3}$$

operiert; l. c. p. 37. In den kombinatorischen Entwicklungen, durch welche *Boltzmann* (1883) [14] die Zustandsverteilung im Dissoziationsgleichgewicht ableitet, tritt ausser der Festlegung der Totalenergie noch die Festlegung der Anzahl von Atomen verschiedener Art als Nebenbedingung auf. *Gibbs* umgeht durch seinen formalen Kunstgriff auch diese Nebenbedingungen, indem er im Cap. XV seines Buches bei der Behandlung des Dissoziationsgleichgewichtes eigentümliche Gasmodellscharen einführt, wo bei den verschiedenen Individuen der Schar die erwähnten Atomzahlen alle ganzen Werte von 0 bis ∞ durchlaufen, l. c. p. 198.

*Boltzmann*¹⁹⁰): Vor der Koppelung wird den Molekülen von K_I resp. K_{II} diejenige *M.-B.-Vert.* zugeschrieben, die ihren vorgegebenen Anfangstemperaturen entspricht. Für das gekoppelte System — als ein Molekularsystem aufgefasst — ist dadurch die anfängliche Zustandsverteilung festgelegt. Der mittlere und zugleich erdrückend häufigste Verlauf in der anschliessenden Schar von Bewegungen (Nr. 14c) soll dem Stosszahlansatz und *H*-Theorem gemäss erfolgen; dementsprechend werden schliesslich K_I und K_{II} *M.-B.-Vert.* mit untereinander gleichem ϑ aufweisen, d. h. nach (57'): kinetische Energie pro molekularem Freiheitsgrad in K_I und K_{II} gleich.

Gibbs: Vor der Koppelung werden K_I resp. K_{II} repräsentiert durch je eine kanonisch verteilte Gasmodellschar mit den Modulen Θ_I^A und Θ_{II}^A . Um ihren Kontakt zu repräsentieren, gebe man die Schar, welche entsteht, wenn man jedes Individuum der Schar I — in seinem momentanen Bewegungszustand — koppelt mit jedem Individuum der Schar II. Man erhält so in einem Γ -Raum von $2r_I N_I + 2r_{II} N_{II}$ Dimensionen eine Dichtenverteilung, die im ersten Augenblick t^A durch die Formel (70) gegeben wird. War schon im Anfang $\Theta_I^A = \Theta_{II}^A$, so ist die *Kombinationsschar* von vornherein kanonisch und bleibt stationär¹⁹¹). Ist hingegen $\Theta_I^A \neq \Theta_{II}^A$, so ist jene anfängliche Dichtenverteilung im allgemeinen *nicht* imstande, sich stationär zu erhalten. Sie soll sich also gemäss den Aussagen (XV, XVI, XIX) zerrühren, wobei die *kanonische ρ -Endverteilung* wieder angesehen werden kann als Mischverteilung zweier kanonischer Scharen I und II mit nunmehr schon gleichem Modul $\Theta_I^\infty = \Theta_{II}^\infty = \Theta^\infty$ ¹⁹²). Wegen (57) und (58) ist dann der *Schärmittelwert* der kinetischen Energie pro molekularen Freiheitsgrad für K_I und K_{II} gleich gross.

24c. Die Temperatur als integrierender Nenner. Deutung der Entropie und Entropievermehrung bei irreversiblen Prozessen.
1. *Die Temperatur als integrierender Nenner der reversibel zugeführten Wärmemengen. Deutung der Entropie.*

Boltzmann: Bei unendlich langsamer Beeinflussung des Gasmodelles dürfe man so rechnen, als ob die Moleküle in jedem Augenblick eine *M.-B.-Vert.* besitzen, welche den Momentanwerten von $E_1, r_1 \dots r_m$ entspricht. Unter dieser Annahme ergibt sich für die Summe aus Energiezuwachs + Arbeitsabgabe bei einem infinitesimalen Übergang,

190) *Boltzmann* hat (1894) [17 a.] in einer gemeinsamen Arbeit mit *G. H. Bryan* seine älteren Ausführungen in einigen Beziehungen vervollständigt.

191) l. c. p. 35.

192) Vgl. Anm. 187*).

d. h. für die „zugeführte Wärme“

$$(74') \quad \delta Q = \delta E + (R_1 \delta r + \dots + R_m \delta r_m)$$

mit Hilfe der Beziehung (73') folgende Aussage:

$$(75') \quad \frac{\delta Q}{\vartheta} = \delta \left(\frac{E - N\psi}{\vartheta} \right).$$

Der Bau der Grösse, welche auf der rechten Seite von (75'), die die Rolle der *Entropie* spielt, legt folgende Darstellung nahe:

$$(76') \quad \frac{E - N\psi}{\vartheta} = - \sum_i \lg \left(e^{\frac{\psi - \varepsilon_i}{\vartheta}} \right) e^{\frac{\psi - \varepsilon_i}{\vartheta}}.$$

Diese Darstellung giebt dann weiter den Anstoss, *versuchsweise* auch für beliebige Zustandsverteilungen a_i der Entropie die Funktion:

$$(77') \quad -H = - \sum_i a_i \lg a_i$$

gegenüberzustellen.

Gibbs: Beeinflusst man alle Individuen einer anfänglich kanonischen Schar so, wie es der reversiblen Beeinflussung eines Gases entspricht¹⁹³), so sei es erlaubt anzunehmen (vgl. XVIII), daß die Schar fortlaufend durch lauter kanonische Verteilungen hindurchgehe. Unter dieser Annahme lässt sich der *Scharmittelwert* des oben definierten δQ darstellen als¹⁹⁴)

$$(74) \quad \delta \bar{Q} = \delta \bar{E} + (\bar{R}_1 \delta r_1 + \bar{R}_m \delta r_m)$$

und mit Hilfe der Beziehung (73) umformen in:

$$(75) \quad \frac{\delta \bar{Q}}{\vartheta} = \delta \left(\frac{\bar{E} - \bar{\Psi}}{\vartheta} \right).$$

Die Darstellung der rechtsstehenden Grössen durch

$$(76) \quad \frac{\bar{E} - \bar{\Psi}}{\vartheta} = - \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \lg \left(e^{\frac{\Psi - E}{\vartheta}} \right) e^{\frac{\Psi - E}{\vartheta}} dq_1^1 \dots dp_r^N$$

und dementsprechend der *Gibbssche* Versuch die Grösse

$$(77) \quad -\sigma = - \int_{-\infty}^{+\infty} \dots \int_{-\infty}^{+\infty} \lg \varrho dq_1^1 \dots dp_r^N$$

oder die Grösse $(-\Sigma)$ nun auch für beliebige ϱ -Verteilungen als „*Entropie*“ anzusprechen, treten so in eine genaue *rechnerische* Analogie zur *Boltzmannschen* Behandlung der *H*-Funktion.

193) l. c. p. 158 u. f.

194) Diese Annahme ist hinreichend, um δE durch $\delta \bar{E}$ ersetzen zu können, wie dies in Gl. (74) geschehen ist. Die Identität (73) beruht auf der Annahme, dass die variierte Scharverteilung ebenfalls kanonisch ist.

2. Die Entropievermehrung bei irreversiblen Prozessen in einem isolierten System.

Boltzmann: Ist die für t^A vorgegebene Verteilung der Molekül-Phasenpunkte im μ -Raum nicht Maxwell-Boltzmannisch, so weist die Grösse H , welche ihre a_i -Vert. kontrolliert, für die erdrückende Mehrzahl der anschliessenden Bewegungen in jedem späteren Zeitpunkt t^B einen kleineren Wert auf als im Moment t^A .

Gibbs: Ist die für t^A vorgegebene Verteilung der Gas-Phasenpunkte im Γ -Raum weder kanonisch noch überhaupt vom Typus (52)¹⁹⁵, so weist die Grösse Σ , welche ihre P_λ -Verteilung kontrolliert, nach unendlich langer Zeit einen kleineren Wert auf als im Moment t^A .

24d. Bemerkungen zur Interpretation der Entropie durch die Gibbssche Massfunktion ($-\Sigma$). 1. *M. Planck* hat hervorgehoben¹⁹⁶: Beim Aufbau der Grösse H berücksichtigt *Boltzmann* von vornherein die Frage, ob alle Moleküle des Gases untereinander gleich, d. h. —

195) Jede ρ -Verteilung vom Typus (52) erhält sich nämlich stationär aufrecht und liefert so ein zeitlich konstantes Σ . In diesem Zusammenhang ist es instruktiv aus dem *Boltzmannschen* Gesichtspunkt die irreversiblen Prozesse in folgendem idealisierten System zu betrachten: Man fingiere ein Gas aus N Punktmolekülen, die aufeinander keinerlei Wechselwirkung ausüben und keinerlei Kräften unterworfen sind ausser den elastischen Repulsionskräften bei ihren Zusammenstössen mit der unregelmässig geformten vollkommen elastischen Gefässwand. Die N -Molekül-Bildpunkte im μ -Raum bewegen sich in diesem Fall ebenso unabhängig voneinander, wie sich die ∞ vielen Gasbildpunkte im Γ -Raum immer unabhängig voneinander bewegen. Eine beliebig vorgegebene a_i -Verteilung im μ -Raum wird sich im allgemeinen allmählich „zerrühren“ (Ausgleich von Dichtenunterschieden im Gefäss und Verschwinden von ausgezeichneten Bewegungsrichtungen), und so wird man die Behauptung, dass $\lim_{t \rightarrow \infty} H(t) < H(t_0)$ sei, für

plausibel halten. Die Behauptung aber, dass dieser Limes exakt oder nahe mit demjenigen H -Wert zusammenfällt, der zur entsprechenden Maxwell-Verteilung gehört, ist hier offenbar unannehmbar: Hier kann im allgemeinen keine Rede sein von einem angenäherten Erreichtwerden der Maxwell-Verteilung, denn die anfängliche Verteilung der Absolutgeschwindigkeit bleibt exakt erhalten. Es ist bemerkenswert, dass *Boltzmann* diejenige Änderung, die H durch das *stossfreie Zerrühren* der a_i -Verteilung erfährt, immer vernachlässigt gegenüber derjenigen Änderung, die durch die *Zusammenstösse* zwischen den Molekülen bewirkt wird. Vgl. *Boltzmann* (1872) [6] Cap. V und Gastheorie 1 § 18 Fussnote (2) und 2 § 75. Dass *Boltzmann* und alle an ihn sich anschliessenden Autoren für die Zerrühränderung von H exakt Null erhalten, beruht darauf, dass sie die diskontinuierliche a_i -Verteilung durch eine kontinuierliche Verteilung approximieren und so mit einer Funktion η arbeiten, die sich zu H analog verhält, wie in Anm. 184 die Grösse σ sich zu Σ verhält.

196) *M. Planck* (1903) [1].

siehe Nr. 12b, d — miteinander permutierbar sind, oder ob ein Gasgemisch vorliegt. Bei der Definition der Grösse Σ finde hingegen dieser Umstand keine Berücksichtigung. Infolgedessen ergebe die *Gibbssche* Definition „zunächst keinen Aufschluss über die Art, wie die Konzentrationen verschiedener Molekülsorten in die additive Konstante des Entropieausdruckes eingehen“. *Planck* deutet an, wie man diese Lücke durch Einführung einer anderen Funktion ausfüllen müsste. *L. S. Ornstein*¹⁹⁷⁾ findet hingegen ($-\Sigma$) für ein Gasmodell, das mehrere Molekülsorten enthält, in voller Übereinstimmung mit der thermodynamisch definierten Entropie des im Gleichgewicht befindlichen Gasgemisches. Aber es ist zu beachten, dass er in Abweichung von der *Gibbsschen* Darstellung, nach dem Verfahren von *Boltzmann* auf die Permutabilität der gleichartigen Moleküle zurückgreifen muss, wo er berechnen will, um wieviel die Entropie bei der Diffusion zweier Gase wächst.

2. *H. A. Lorentz*¹⁹⁸⁾ führt aus, warum man die Grösse ($-\Sigma$) nicht als befriedigende Interpretation der Entropie ansehen kann, sobald es sich um *nichtstationäre* Fälle handelt, und deutet an, wie man sich eine befriedigendere Interpretation verschaffen müsste.

3. Beziehung zum Wiederkehrerwand. Für die Grösse Σ lässt sich nicht ein solches quasi-periodisches Verhalten beweisen wie für die Grösse H ; denn während *Poincarés* Wiederkehrerwand vor allem an die Voraussetzung *endlich* vieler Freiheitsgrade gebunden ist, *misst* Σ die *Verrührung eines Kontinuums von G-Punkten im Γ -Raum*. Es könnte danach scheinen, als ob *Gibbs* den Wiederkehrerwand überwindet, wenn er die Entropie *des Gases* durch ($-\Sigma$) statt durch ($-\mathit{H}$) interpretiert. Ersichtlich kann aber der Umstand, dass man diese oder jene Funktion ins Auge fasst, nichts daran ändern, dass der einzelne G -Punkt der Schar auf seiner E -Fläche im Γ -Raum seinen Rundlauf vollzieht: dass das einzelne Gasmodell seinen *Poincaré-Zermelo-Zykel* durchmacht. Mehr noch: nach der Darstellung des Kap. XII würde — wie wir schon erwähnten (Bem. 1 zu XV und XVI) — das Zerrühren der nichtstationären Anfangsverteilung von P und damit das Absinken von Σ auf sein relatives Minimum gerade wesentlich dadurch zustande kommen, dass der einzelne G -Punkt *vielmals* rund läuft!

Wie ein genauerer Vergleich zeigt, beruht auch bezüglich *dieses* Punktes die Überlegenheit der *Boltzmannschen* Theorie der Entropievermehrung darauf, dass sie die Permutabilität der Moleküle gebührend in Betracht zieht.

197) *L. S. Ornstein* (1908) [1] p. 57, 58.

198) *H. A. Lorentz* [2] § 83.

Bei Ausführung der *Planck-Lorentz*schen Andeutungen dürfte die *Gibbssche* Erörterung der Σ -Abnahme im wesentlichen übergehen in eine Untersuchung der Abnahme des Scharmittels von H (vgl. Nr. 14 c).

24 e. Die Monocykel-Analogien zur Thermodynamik (vgl. V 3). Als *Helmholtz* (1884), *J. J. Thomson* u. a. auf diese Analogien hinviesen, untersuchte *Boltzmann*, wie ihr Zustandekommen vom Standpunkt der kinetisch-statistischen Theorie aus zu beurteilen ist. Jene Arbeiten *Boltzmanns* (1884, Ges. Abh. III, Nr. 73, 74, 82) sind gerade an dieser Stelle zu nennen, weil er besonders in ihnen die Methoden und thermodynamischen Analogien entwickelt, die dann 15 Jahre später *Gibbs* bei der Behandlung mikrokanonisch verteilter System-scharen wieder geltend macht: *Boltzmann* geht dort von der Betrachtung einer ergodisch (= mikrokanonisch) verteilten Schar aus, deren Scharverteilung er unendlich langsam verändert, indem er gewisse in der Kräftefunktion enthaltene Parameter $r_1 \dots r_n$ unendlich langsam variieren lässt. — Auf diesem Wege gelangte *Boltzmann* zu einer tiefgehenden Kritik der Monocykel-Analogien, die in *allen* Darstellungen der *Helmholtz*schen Monocykeltheorie unberücksichtigt blieb.

25. Arbeiten, die sich an die Gibbssche Darstellung anschliessen oder mit ihr verwandt sind. Die Arbeiten von *L. S. Ornstein* (1908—9) liefern vor allem einen sehr wertvollen Beitrag zur Aufhellung der *Grundlagen* der *Gibbsschen* Darstellung. Überdies zeigen sie: 1. dass das Operieren mit kanonischen Scharen für die Behandlung von komplizierten Gleichgewichtsfragen (z. B. Gleichgewicht in kapillaren Übergangsschichten) gelegentlich ein *bequemes Rechenschema* liefert als das *Boltzmanns*che Verfahren; 2. warum in einer grossen Gruppe von *Gleichgewichts*-Problemen beide Verfahren das gleiche Resultat liefern.

A. Wassmuth (1908) weist nach, dass unter allen Verteilungen von der Form $\rho = F(E)$ nur die kanonische Verteilung folgende Forderung erfüllt: Greift man aus der Schar diejenigen G -Punkte heraus, welche den Molekülen des Gasmodelles — bei beliebigen Geschwindigkeitswerten — eine bestimmte Konfiguration erteilen ($q_1^1 \dots q_r^N$ gegeben) und bildet für diese Teilchen den Mittelwert eines Momentoidenquadrates¹⁷⁷), so soll sich dieser Mittelwert als unabhängig erweisen von der vorgegebenen Konfiguration.

Um die Stellung einiger anderer Arbeiten zu kennzeichnen, ist es zweckmässig, auf eine Folgerung hinzuweisen, welche *Boltzmann* (1871) aus der Ergodenhypothese und der Gl. (34) zog¹⁹⁹); sie ist wohl die eigentliche Wurzel der Idee, das Verhalten eines Körpers im

199) *Boltzmann* [4] Cap. III.

Wärmegleichgewicht durch das mittlere Verhalten einer *kanonischen* Schar zu repräsentieren: Man fasse in einem ergodischen System, das aus N Molekülen besteht, eine Gruppe von N' Molekülen ins Auge, wo N' zwar an sich gross sein kann, aber sehr klein gegen N sein soll. Boltzmann erhält dann für die *relative Länge der Zeiten*, während welcher der Zustand dieser N' Moleküle in einem Gebiet $dq_1^1 \dots dp_r^{N'}$ liegt, einen Ausdruck von der Form:

$$(78) \quad dW = Ce^{-\frac{E'}{\Theta}} dq_1^1 \dots dp_r^{N'},$$

E' = Totalenergie der Molekülgruppe in diesem Zustand, $\Theta/2$ = kinetische Energie, die im Zeitmittel auf jeden Freiheitsgrad des ergodischen Systems entfällt. Geht man zur entsprechenden stationär verteilten ergodischen Schar (31a) über, so wird (78) proportional zu der *Anzahl derjenigen Individuen der Schar*, bei denen der Zustand der betrachteten N' Moleküle in dem Gebiet $dq_1^1 \dots dp_r^{N'}$ liegt. So gelangt man zu der Formulierung, in welcher der Satz bei Maxwell (1878) [3] auftritt. Bei Gibbs nimmt er folgende Fassung an (l. c. p 188): „Ist ein System mit einer grossen Zahl von Freiheitsgraden *mikrokanonisch* in der Phase verteilt, so kann jeder sehr kleine Teil davon als *kanonisch* verteilt angesehen werden.“ Das *Teil-System* von N' Molekülen ist der Körper, für dessen Verhalten wir uns interessieren; das *volle* ergodische System ist er zusammen mit einem sehr grossen Wärmebad. Das ist nun auch die Art, in der Einstein in zwei Arbeiten über die „*kinetische Theorie des Wärmegleichgewichtes und des II. H. S. der Thermodynamik*“ (1902, 1903) [1, 2] von der Ergodenhypothese, von mikrokanonischen und kanonischen Scharen Gebrauch macht. Zur Interpretation der Entropie eines Körpers bedient er sich der Scharfunktion ($-\Sigma$), und dementsprechend verläuft die Deutung des II. Hauptsatzes.

Der Ausdruck (78) führt aber nicht nur zu Aussagen über das *mittlere* Verhalten der Gruppe von N' Molekülen, sondern er besagt auch, mit welcher *relativen Häufigkeit* die vom mittleren Verhalten *abweichenden* Zustände während genügend langer Zeit in der gegebenen Molekülgruppe vorkommen oder — bei Heranziehung der dem Ansatz (78) entsprechenden *kanonischen* Schar — mit welcher relativen Häufigkeit in *ihr* jene Zustände vertreten sind. Akzeptiert man also nur erst einmal die Ergodenhypothese, die Gl. (34) und den Übergang zum Ansatz (78), so kann man sich dieser *kanonischen* Schar als eines formalen Hilfsmittels bei allen Fragen bedienen, bei denen es auf die „*Wahrscheinlichkeit einer gegebenen Abweichung vom wahrscheinlichsten Zustand*“ ankommt.

M. v. Smoluchowski hat (1903)²⁰⁰) die zuletzt erwähnte „Unregelmässigkeits“-Frage von mehreren Seiten her in Angriff genommen gelegentlich der Behandlung folgenden Problem: Wie wirken die Abweichungen, welche die Moleküle eines im Gleichgewicht befindlichen Gases in jedem Augenblick von ihrer „wahrscheinlichsten“ Raumverteilung zeigen, auf die Zustandsgleichung und den H -Wert? *Smoluchowski* weist hier auch schon auf die Beziehungen hin zur Stabilitätsgrenze bei Überhitzung einer Flüssigkeit und Unterkühlung eines Dampfes, die er in einer späteren Arbeit (1907)²⁰¹) näher untersucht.

In die Zwischenzeit fallen zwei Arbeiten von *Einstein* (1905)²⁰²) und zwei Arbeiten von *Smoluchowski* (1906)²⁰³) über die *Brownsche* Bewegung. Im vorliegenden Zusammenhang kommt für uns besonders der Gedankengang der zweiten Arbeit von *Einstein* in Betracht. Die N' Moleküle, von denen im Ausdruck (78) die Rede ist, mögen ein mikroskopisch kleines Körperchen zusammensetzen, das in einer im Wärmegleichgewicht befindlichen Flüssigkeit suspendiert ist. Um den jeweiligen Bewegungszustand des Körperchens zu determinieren, benütze man außer den Koordinaten der inneren Konfiguration und Bewegung noch solche Daten, wie die Höhe des Schwerpunktes oder Winkel, welche die Drehorientierung des Körperchens charakterisieren. Einer dieser zuletzt genannten Parameter sei mit α bezeichnet. Es werde ferner vorausgesetzt, dass die potentielle Energie des Körperchens den Parameter α nur in einem summativen Glied $\chi(\alpha)$ enthält. Integriert man (78) nach allen Parametern ausser nach α , so erhält man für die relative Länge der *Zeiten*, während welcher α zwischen α und $\alpha + d\alpha$ liegt, einen Ausdruck von folgender Form:

$$(79) \quad dw(\alpha) = c \cdot e^{-\chi(\alpha)} d\alpha,$$

wo c von α unabhängig ist. $\chi(\alpha)$ möge für $\alpha = \alpha_0$ ein Minimum besitzen. Würde keine Temperaturbewegung herrschen, so würde das Körperchen sich bei $\alpha = \alpha_0$ im Gleichgewicht befinden. (79) giebt also Aufschluss über die *Abweichungen*, welche der Parameter α vermöge der Temperaturbewegung von seinem „wahrscheinlichsten“ Wert α_0 zeigt. Unter den Anwendungen, die *Einstein* vom Ansatz (79) macht, heben wir zwei hervor²⁰⁴): 1. Auf die Verteilung mikroskopischer

200) *Smoluchowski* [1].

201) *Smoluchowski* [4].

202) *A. Einstein* [3, 4].

203) *Smoluchowski* [2, 3].

Suspensionen in einer Flüssigkeit unter der Wirkung der Schwere; 2. auf das Quadratmittel der Veränderungen, welche der Parameter α in je einem Zeitintervall τ vermöge der Wärmebewegung erfährt (speziell: horizontale Wanderung und Drehung der suspendierten Teilchen).

26. Schluss. Das vorliegende Referat hatte sich vor allem mit den *begrifflichen Grundlagen* der statistisch-mechanischen Untersuchungen zu beschäftigen. Demgemäss musste besonderes Gewicht darauf gelegt werden, dass in diesen Untersuchungen eine grosse Zahl von unscharf formulierten und vielleicht miteinander sogar unverträglichen Behauptungen eine zentrale Bedeutung besitzen. Und in der Tat handelt es sich da um eine in *logischer Beziehung* schwerwiegende Unvollkommenheit, die in anderen Gebieten der Mechanik in wesentlich geringerem Grade anzutreffen ist. Diese Unvollkommenheit scheint aber nicht entscheidend zu sein für die Wertschätzung, welche die statistisch-mechanischen Untersuchungen bei den *Physikern* finden: In den letzten Jahren haben speziell die *Boltzmannschen* Ideen, (*H-Theorem*, *Maxwell-Boltzmannsche* Verteilung, Gleichgewicht der lebendigen Kraft, Beziehung zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit usw.) plötzlich eine weite Verbreitung gefunden, man wird aber kaum auf entsprechende Fortschritte in der begrifflichen Klärung des *Boltzmannschen* Systems hinweisen können, denen dieser Umschwung zuzuschreiben wäre.

Entscheidend dürfte hier vielmehr gewesen sein, dass in dieser Zeit einerseits die *Elektronenforschung*, andererseits die *ultramikroskopische Erforschung der kolloidalen Lösungen* eingreifen. Ganz allgemein bewirken beide eine Neubelebung und Vertiefung der Vorstellung, dass jeder Körper als Aggregat einer *endlichen* Zahl von sehr kleinen, gleichartigen Elementenbestandteilen aufgefasst werden kann, und dass dementsprechend in allen physikalischen und chemischen Fragen der mit normalen Hilfsmitteln beobachtbare Prozess ein Gewebe enorm vieler Einzelprozesse ist. Es bot sich hier Gelegenheit, die Methoden der kinetischen Gastheorie von jenen Anwendungsgebieten, für welche sie ursprünglich ausgearbeitet worden waren, auf ganz andere physikalische Gebiete zu übertragen. So vor allem auf die Elektronenbewegung in Metallen (V. 14, Nr. 40, *H. A. Lorentz*), auf die *Brownsche* Bewegung mikroskopisch kleiner Suspensionen (Nr. 25) und auf die Theorie der Hohlraumstrahlung (V. 23, *W. Wien*)²⁰⁵.

204) Betreffs ihrer experimentellen Bestätigung vgl. die in Anm. 208 zitierte Arbeit von *J. Perrin*.

205) Weitere Anwendungen auf neue Gebiete findet man in Arbeiten von

Allerdings handelt es sich dabei zunächst um eine versuchsweise Übertragung der wichtigsten *Resultate* ohne eine entsprechende Weiterbildung der Grundlagen. Es wird z. B. das *Maxw.-Boltzm.-Vert.-Ges.* und der Satz vom Gleichgewicht der lebendigen Kraft ohne weiteres auf die Wärmebewegung der Elektronen in Metallen übertragen, obwohl die Koppelung mit dem Äther, von der in den Grundlagen der *Maxwell-Boltzmannschen* Theorie ganz abstrahiert wird, hier sicher eine wesentliche Rolle spielen muss.

Ein Urteil über die *Erlaubtheit* dieser verschiedenen statistischen Ansätze in den neuen Anwendungsgebieten wird dadurch ermöglicht, dass hier gewisse Experimente die Details der Ansätze viel tiefer nachzuprüfen gestatten, als das bei den früheren Anwendungen der Fall war²⁰⁶). So gelang es z. B. *O. W. Richardson* (1908—9)²⁰⁷), durch eine sehr direkte elektrische Methode die *Geschwindigkeits-Verteilungskurve* und mittlere kinetische Energie derjenigen *Elektronen* durchzumessen, welche aus einem erhitzten Metall infolge der Wärmebewegung herausgeschleudert werden. Betreffs der Resultate, welche die *mikroskopische Untersuchung der Brownschen Bewegung* geliefert hat, sei auf die zusammenfassenden Arbeiten von *Smoluchowski* und von *Perrin*²⁰⁸) verwiesen. In den genannten Fällen haben die Messungen Resultate geliefert, die als eine sehr direkte und weitgehende Bestätigung der kinetischen Ansätze angesehen werden. Wie die verbleibenden Differenzen²⁰⁹) zu deuten sind, wird sich natürlich erst bei einer Weiterführung der Experimente erkennen lassen.

P. Langevin: Über die Wiedervereinigung in elektrisch dissoziierten Gasen (Thèse 1902, Paris) und über die magnetische Permeabilität von Gasen (J. d. Phys. 4 (1905), p. 678).

206) Hier kommt vor allem in Betracht, dass die Elektronen und Gasionen vermöge ihrer elektrischen Ladung viel weiter kontrollierbar und beeinflussbar sind als die elektrisch neutralen Moleküle. Ausserdem vermag unter gewissen Umständen ein *einzelnes* Ion eine sicher beobachtbare Auslösungserscheinung zu liefern. Wie überraschend weit man durch Ausbeutung dieses Umstandes das einzelne Atom verfolgen kann, zeigen zwei neue Arbeiten von *E. Regener* (1908) Verh. d. Berlin. phys. Ges. 10, p. 78 und *E. Rutherford* und *H. Geiger* (1908/9) Phys. Zeitschr. Jhrg. 10, p. 1: Hier werden die 3—5 α -Teilchen, welche eine bestimmte Menge einer radioaktiven Substanz *pro Minute* durch ein kleines Metallfenster sendet, Stück für Stück durch optische resp. elektrische Auslöschungseffekte gezählt.

207) *O. W. Richardson*, Phil. mag. (6) 16 (1908), p. 353, 890; ebendort 18 (1909), p. 681. Die erste Arbeit gemeinsam mit *F. C. Brown*.

208) *M. v. Smoluchowski* (1906) [3]. *J. Perrin* (1909) [1] vgl. ferner die in Nr. 14d zitierten Arbeiten von *A. Einstein*.

209) Z. B. bei *Perrin* l. c. § 28 Ende. Bei *Richardson*: Die Abhängigkeit der Effekte von der Temperatur.

Komplizierter liegen die Verhältnisse bei der Übertragung der statistischen Ansätze der kinetischen Theorie auf die Strahlungserscheinungen: Einige ältere Ansätze haben vorläufig noch kein deutliches Resultat geliefert; so die Verknüpfung der *Interferenzgrenze bei hohen Gangunterschieden* mit der mittleren Zeit zwischen den Zusammenstößen, die ein Emissionszentrum erfährt²¹⁰), oder die Bemerkung, dass die Temperaturbewegung der Emissionszentren, wegen des entsprechenden *Dopplereffektes*, eine untere Grenze für die *Breite feinsten Spektrallinien* bedingt²¹¹).

Der Satz vom Gleichgewicht der lebendigen Kraft hat bei seiner Ausdehnung auf das *Wärmegleichgewicht zwischen Materie und Äther* eine vorzügliche Bestätigung erfahren, soweit es sich um den ultraroten Teil der Hohlraumstrahlung handelt. Seine Übertragung auf das ultraviolette Gebiet führt aber zu Absurditäten, so dass man vorläufig noch nicht einmal imstande ist, das *Boltzmann-Stefansche* Gesetz und *Wiensche* Verschiebungsgesetz anders abzuleiten, als durch Heranziehung thermodynamischer Schlüsse. Vorläufig ist nicht zu sehen, wie diese Schwierigkeiten sich lösen lassen²¹²).

Sie treffen mit analogen Schwierigkeiten innerhalb der Gastheorie selbst zusammen²¹³): Während sich der Satz vom Gleichgewicht der lebendigen Kraft für die translatorische und einige Fälle der rotatorischen Bewegung der Moleküle vorzüglich bewährt, versagt er ersichtlich für die komplizierteren inneren Bewegungen der Moleküle. Andererseits ist aber jener Satz eine fast unmittelbare Folge einer An-

210) V 23, Nr. 11. Die Tatsache, dass natürliches Licht unpolarisiert ist, und dass Lichtstrahlen, die von verschiedenen Emissionszentren stammen, nicht miteinander interferieren können, *inkohärent* sind, wird schon von *Fresnel* daraus erklärt, dass bei jedem Zusammenstoss die Phase und Schwingungsrichtung der Emissionszentren sich sprunghaft ändert und alle überhaupt möglichen Fälle gleichmässig erschöpft. Vgl. hier auch die Anwendungen von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen bei *Lord Rayleigh*: On the Resultant of a large Number of Vibrations of the same pitch and of arbitrary phase (1871), *Scient. Pap.* I, Nr. 6 und (1880) ebendort I, Nr. 68. Ähnliche Betrachtungen bei *van der Waals jr.* (1900) [1] Cap. IV und *H. A. Lorentz*: Emission u. Absorption d. Metalle, *Proc. Akad. Amsterdam* (1903), p. 666, zur Behandlung der Frage, wie viel Strahlung eine Gruppe von Elektronen vermöge ihrer zufälligen Abweichung von der wahrscheinlichsten Verteilung im Mittel aussendet. (Auch bei *A. Einstein* (1906) [4] § 2.)

211) Vgl. *O. Schönrock*: Breite der Spektrallinien nach dem Dopplerschen Prinzip, *Ann. d. Phys.* 20 (1906), p. 995. Dort auch Besprechung der Arbeiten von *F. Lippich* (1870), *Lord Rayleigh* (1889, 1905), *Ch. Godfrey* (1901) und *A. Michelson* (1902) über diesen Gegenstand.

212) Vgl. V 23 (*W. Wien*), Nr. 6.

213) V 8, Nr. 28.

nahme, welche allen *Boltzmannschen* Untersuchungen über Wärme-
gleichgewicht zugrunde liegt: dass nämlich bei den Mittelwertbil-
dungen im Γ -Raum solche Scharen zu benützen sind, welche entlang
den Flächen konstanter Energie mit konstanter Dichte verteilt sind²¹⁴).

*Zumindest in diesem Punkt ist also eine Weiterbildung gerade in
den Grundlagen der statistischen Mechanik unzweifelhaft notwendig
geworden.*

IV. Nachträge.

Seit Abschluss des Referates, das in der vorliegenden Fassung
der Redaktion im Januar 1910 zum Druck eingereicht wurde, sind
eine Reihe wichtiger Abhandlungen erschienen, die insbesondere zu
den in den Nrn. 23—26 erörterten Fragen Stellung nehmen. Über
diese wird im folgenden in Form von Nachträgen zu den jeweils in
Frage kommenden Abschnitten noch kurz berichtet.

**27. Nachtrag zu Nr. 23: Nichtstationäre Dichteverteilung im
 Γ -Raum.** *Jan Kroò*²¹⁵) giebt im Hinblick auf die Unrichtigkeit²¹⁶) des be-
treffenden Verfahrens von *Gibbs* eine nähere Analyse für das „Zerrühren“
einer nichtstationären Dichtenverteilung im stationären Strömungsfeld
des Γ -Raumes. Zunächst betrachtet er ein periodisches System von
einem Freiheitsgrad. Der zweidimensionale Γ -Raum lässt sich dann
(wenigstens stückweise) so abbilden, dass die Bahnkurven zu konzen-
trischen Kreisen werden. Ist die Periode für die verschiedenen Bahnen
verschieden, so rotieren diese Kreise mit verschiedenen Winkelgeschwin-
digkeiten²¹⁷). Unter der Voraussetzung, dass die *feine* Dichtenvertei-
lung $\rho(q, p)$ für $t = t_0$ hinlänglich stetig und die Stationaritätsbe-
dingung (Konstanz von ρ längs der einzelnen Bahnkurve) verletzt ist,
zeigt *Kroò*, dass in der Grenze für $t = +\infty$ die *grobe* Dichte P längs
den Bahnkurven und damit auch zeitlich konstant wird; zugleich wird

$$\lim_{t \rightarrow +\infty} \Sigma(t) \leq \Sigma(t_0).$$

214) In den Diskussionen über die *Rayleigh-Jeansche* Strahlungsformel
wurde wiederholt behauptet, dass der Satz vom Gleichgewicht der lebendigen
Kraft eine unmittelbare Folge der Hamilton-kanonischen Gleichungen ist (z. B.
H. A. Lorentz auf dem intern. Mathematiker Kongress in Rom und V 23, Nr. 7).
Es ist demgegenüber zu beachten, dass er *erst dann* zustande kommt, wenn man
die Hamiltonschen Gleichungen mit der bedenklichen Ergodenhypothese oder
der im Text formulierten Annahme kombiniert. Vgl. Anm. 170.

215) *Jan Kroò*, Über den Fundamentalsatz d. statist. Mechanik, Ann. d.
Phys. 34 (1911), p. 907.

216) *T. u. P. Ehrenfest* [1].

217) Die Behandlung dieses „reduzierten“ Problems durch *Poincaré* (1906)
[4] bezeichnet *Kroò* als nicht einwandfrei.

Weiter geht *Kroò* zu periodischen Systemen von n Freiheitsgraden über, bei denen die Periode *wenigstens* mit *einer* der Integrationskonstanten $c_1 \dots c_{2n-1}$, welche die G -Bahn des Systemes festlegen (vgl. Nr. 9b), z. B. mit c_1 wirklich variiert. Fasst man dann die Bahnen in ∞^{2n-2} Scharen von je ∞^1 Bahnen zusammen, so findet in der zweidimensionalen Fläche, die jede dieser Scharen ausfüllt, dieselbe Art von „Zerrührung“ statt, wie früher im zweidimensionalen Γ -Raum, und es ergeben sich so auch für diesen allgemeineren Fall dieselben Aussagen über das Verhalten der groben Dichte und der Grösse $\Sigma(t)$ bei $t = +\infty$, wie für das System von *einem* Freiheitsgrad.

Die *Kroò*sche Analyse zeigt also in der Tat, dass P für $t = +\infty$ der ergodischen Verteilung (30) *näher* liegt als für $t = t_0$ und $\Sigma(t)$ dem entsprechenden Σ -Wert²¹⁸); es wäre aber natürlich ein blosses Versehen, dieses Resultat, das der Behauptung (XV) in Nr. 23d entspricht, mit der Aussage zu verwechseln, dass für $t = +\infty$ die ergodische Verteilung und der zugehörige Σ -Wert *angenähert erreicht* werden, was der für *Gibbs* unentbehrlichen Behauptung (XV') entspricht. — Gerade für die von *Kroò* behandelten periodischen Systeme lässt sich besonders bequem einsehen, dass für den Übergang von (XV) zu (XV') eine besondere Hypothese vom Typus der Ergodenhypothesen unentbehrlich ist²¹⁹). (Vgl. die Bemerkungen in Nr. 23a, 23b.)

28. Nachträge zu Nr. 24 und 25: Die Analogien zum beobachtbaren Verhalten warmer Körper und Arbeiten, die an die Gibbssche Darstellung sich anschliessen. Die Untersuchungen von *P. Hertz* versuchen klar zu stellen, welchen physikalischen Sinn es hat, wenn *Gibbs* bei Behandlung des thermodynamischen Verhaltens eines Systems von mikrokanonisch oder kanonisch verteilten Scharen ausgeht. *Hertz* lehnt zunächst²¹⁹) die *kanonische* Schar als rein formale Konstruktion ab, der *mikrokanonischen* Schar d. h. also der von *Boltzmann* und *Maxwell* eingeführten ergodischen Flächen-Dichtenverteilung (Gl. 31) spricht er hingegen physikalischen Sinn zu — auf Grund der Ergodenhypothese. Dementsprechend gelangt er zu dem *Boltzmannschen* Satz von der Gleichheit der mittleren kinetischen Energie für alle Freiheitsgrade. Um ihn mit dem thermodynamischen Begriff des Temperaturgleich-

218) Der Kalkül von *Kroò* würde natürlich genau dieselben Aussagen für $t = -\infty$ liefern. Die einzige Auszeichnung, die $t = t_0$ vor $t = \pm\infty$ besitzt, besteht darin, dass der Kalkül (Fourier-Entwicklung und partielle Integration) für die räumliche Schwankung der ϱ -Verteilung zur Zeit $t = t_0$ gewisse Beschränkungen voraussetzt, die für $t = \pm\infty$ verletzt sind.

219) *P. Hertz*, Über d. mechanischen Grundlagen der Thermodynamik. Ann. d. Phys. 33 (1910), p. 225; 537.

gewichtes in Beziehung zu setzen, untersucht er näher, aus welchen Grundannahmen sich die folgenden beiden Behauptungen ableiten lassen:

A) „*Vereinigungssatz*“: Wenn zwei Körper vor der Berührung gleiche kinetische Energie pro Freiheitsgrad besitzen, so ist dies auch noch nach der Berührung der Fall.

B) „*Trennungssatz*“: Wenn ein aus zwei sich berührenden Körpern bestehendes System in seine Bestandteile zerlegt wird, so erhalten beide dieselbe kinetische Energie pro Freiheitsgrad, die früher dem vereinigten System zukam.

Der Beweis des zweiten Satzes erfordert sehr weitgehende Annahmen. Wenn wir uns der *Boltzmannschen* Ausdrucksweise bedienen, so ist vor allem im wesentlichen²²⁰⁾ die folgende Annahme zu machen: die Zeit, während welcher im gekoppelten System die Energie sich über die beiden Teilsysteme sehr nahe gemäss dem Satz vom Gleichgewicht der lebendigen Kraft verteilt, ist erdrückend gross gegenüber den Zeiten, wo dies nicht der Fall ist. Im Fall der idealen Gase lässt sich — natürlich immer wieder nur unter Benutzung der Ergodenhypothese — der Nachweis für die Gültigkeit dieser Annahme führen, indem man das Volumen der entsprechenden Γ -Raumgebiete anwendet. Dies führt auf Rechnungen, die ihrem Wesen nach vom selben Typus sind wie die in Nr. 12 b angeführten *Boltzmannschen* Rechnungen. Für andere, z. B. feste Körper fehlen natürlich die Mittel zu entsprechenden Untersuchungen. Von dieser Basis aus verfolgt dann *Hertz* noch näher die Analogien zur Thermodynamik.

In einer zweiten Arbeit²²¹⁾ spricht *P. Hertz* unter Berufung auf die Untersuchungen von *L. Ornstein* [1] auch den *kanonisch* verteilten Scharen einen physikalischen Sinn zu, und zwar 1. auf Grund von Erwägungen, die sich wieder auf die Ergodenhypothesen stützen und deshalb ihren begrifflichen Grundlagen nach mit denjenigen Überlegungen *Boltzmanns* (1871) identisch sind, welche wir in Nr. 25 gelegentlich der Gl. (78) anführten²²²⁾; 2. auf Grund derjenigen Argumente, die *Gibbs* im Kapitel XIV der „statistischen Mechanik“ (p. 185—188 der deutschen Ausgabe) zu gunsten einer Bevorzugung der *kanonischen*

220) Wegen der präzisen Formulierung der Annahmen muss auf §§ 5—8 der Originalarbeit verwiesen werden.

221) *P. Hertz*, Über d. kanon. Gesamtheit. Versl. Amsterdam 24. XII. 1910.

222) *Boltzmann* [4] Kap. III. Der analytische Apparat ist aber bei *Hertz* ein anderer als bei *Boltzmann*. Speziell beachte man bei *Hertz* den Übergang von einer „quasikanonischen“ zur „kanonischen“ Schar: nämlich die Ersetzung des Ausdruckes $h(E_0 - E)$ durch $e^{-h(E - E_0)}$ für die allein in Betracht kommenden sehr kleinen Werte von $(E - E_0)$.

vor den *mikrokanonischen* Scharen vorbringt²²³): Wenn uns ein System empirisch gegeben ist, z. B. ein Körper bestimmter Temperatur, so ist seine Energie nicht exakt, sondern nur sehr angenähert festgelegt, es sei demnach sinngemässer, sein Verhalten durch das mittlere Verhalten einer Systemschar zu analogisieren, in der (mit rasch abfallender Häufigkeit) auch die benachbarten Energiewerte vertreten sind.

L. Ornstein²²⁴) behandelt verwandte Fragen. Hervorzuheben sind hierbei 1. seine kritische Stellung zur Ergodenhypothese und demgemäss Einführung der mikrokanonischen Schar nicht als der einzig möglichen, sondern nur als einer einfachsten stationären Schar¹⁷⁰); 2. einige Bemerkungen über die Eigenschaften von Systemscharen, die sich nach einem etwas anderen Gesetz als die kanonischen Scharen um die Fläche der wahrscheinlichsten Totalenergie häufen z. B. mit einer Dichte proportional zu

$$e^{-(E-E_0)^2 k} \quad \text{statt} \quad e^{-(E-E_0) k}.$$

A. Einstein²²⁵) bespricht das Verhältnis der Grundlagen seiner Darstellung zu denen der „statistischen Mechanik“ von Gibbs. In seiner Arbeit über die Elektronentheorie der Metalle bedient sich P. Debye²²⁶) der Gibbs'schen Darstellungsweise. Bei Festsetzung des Entropiemasses greift er zu einem kombinatorischen Verfahren, das mit der Verteilung einer grossen, endlichen Zahl von Gas-Bildpunkten über den Γ -Raum ebenso operiert wie Boltzmann mit der Verteilung der Molekül-Bildpunkte über den μ -Raum^{226a}). Dabei lässt er im Falle eines Gasgemisches in eigentümlicher Weise die Permutabilität der gleichartigen Moleküle zur Geltung kommen²²⁷). Letzteres geschieht im Hinblick auf die Plancksche Kritik [Nr. 24d] der Gibbs'schen Ansätze für die Entropie.

Eine umfassende Untersuchung über die logische Beziehung zwischen der Boltzmann'schen Entropiedefinition einerseits und den verschiedenen Ansätzen, die Gibbs gegeben hat²²⁸), andererseits, liegt zurzeit noch nicht vor. Für ein System von sehr vielen Freiheitsgraden werden die verschiedenen Gibbs'schen Entropieansätze untereinander

223) Auf sie verweist auch Van der Waals jr. Ann. d. Phys. 35 (1911), p. 185.

224) L. S. Ornstein, Some remarks on the mechan. foundation of thermodynamics, Proc. Amsterdam. 28. I. 1911 u. 25. II. 1911.

225) A. Einstein, Ann. d. Phys. 34 (1911), p. 175.

226) P. Debye, Ann. d. Phys. 33 (1910), p. 441.

226*) Vgl. dazu A. Einstein [2] § 7.

227) Zu diesem Punkt vgl. auch Gibbs, Statist. Mechanik, Kap. XV.

228) Statist. Mechanik, Kap. XIV. In der Bezeichnung von Gibbs die Funktionen $\bar{\eta}$, $\log V$ und Φ . Bezüglich $\bar{\eta}$ vgl. Anm. 180.

äquivalent²²⁹), auch ist ihnen dann allen mit dem Boltzmannschen Entropiemass der Zug gemein, dass die Entropie eines Zustandes mit dem Logarithmus der „Wahrscheinlichkeit“ dieses Zustandes zusammenfällt²³⁰). Dabei charakterisiert nun aber Gibbs den jeweiligen „Zustand“ nur durch die Gesamtenergie E und die Werte der Parameter r_1, \dots, r_m . Dementsprechend wird die relative Wahrscheinlichkeit zweier „Zustände“ durch die relative Menge der Phasenpunkte gemessen, die bei bestimmten Werten der Parameter r_1, \dots, r_m die vorgeschriebene Gesamtenergie E liefern. Hierbei werden also *unterschiedslos* ausser denjenigen Phasenpunkten, die thermisches Gleichgewicht liefern, auch diejenigen mitgezählt, die beliebig starkes Nicht-Gleichgewicht liefern. — Boltzmann hingegen charakterisiert den jeweiligen „Zustand“ des Gases wesentlich detaillierter, nämlich ausser durch die Werte von r_1, \dots, r_m noch durch die volle Angabe der Zustandsverteilung Z [Nr. 12a], welche die Moleküle besitzen sollen. Dementsprechend misst Boltzmann die relative Wahrscheinlichkeit zweier Zustände durch die relative Menge der Phasenpunkte, die dieser *engeren* Zustandscharakterisierung genügen. — Nun ist unmittelbar verständlich, *warum im Falle von Gleichgewichtszuständen* (Betrachtung reversibler Prozesse) *das Boltzmannsche Wahrscheinlichkeits- und somit auch sein Entropiemass durch die Gibbschen Wahrscheinlichkeits-*

229) Im Falle eines idealen Gases kann man sich davon durch direkte Auswertung der Grössen $\bar{\eta}$, $\log V$ und Φ überzeugen.

230) Um die Richtigkeit dieser und der folgenden Bemerkung zu bestätigen, betrachte man zunächst diejenige Massfunktion der Entropie, welche Gibbs mit Φ bezeichnet. Φ ist definiert durch die Gleichung [Statist. Mechanik, Gl. 226]

$$\Phi = \log \frac{dV}{dE},$$

wo $V(E)$ — siehe ebenda Gl. 265 — das Volumen desjenigen Gebietes im Γ -Raum bedeutet, für welches die Totalenergie des Gases kleiner oder gleich dem Wert E ist. Man beachte nun, dass

$$V(E + dE) - V(E)$$

das Volumen einer infinitesimalen „Energieschale“ misst. Daraus gewinnt man mit Hilfe einer einfachen Überlegung [vgl. Anm. 74 u. 82] die Aussage: *die Grösse $\frac{dV}{dE}$ misst die Gesamtmasse der G-Punkte, welche bei der ergodischen Flächendichten-Verteilung (31) [Nr. 10b] auf die zum Energiewert E gehörige Energiefläche des Γ -Raumes entfällt.* Bezüglich des Gibbs'schen Entropiemasses Φ gilt also in der Tat das im Text Gesagte. — Weiter hat man sich dann nur noch zu überlegen, warum für ein System von sehr vielen Freiheitsgraden die beiden anderen Entropiemasse $\bar{\eta}$ und $\log V$ mit Φ sehr nahe zusammenfallen.

und Entropiemasse ersetzbar sind. Es beruht das darauf, dass — wie Boltzmann gezeigt hat [Nr. 13] — die erdrückende Mehrzahl aller Γ -Punkte dem thermischen Gleichgewichte entsprechen. Diese Ersetzung dürfte wohl in vielen Fällen eine wesentliche Vereinfachung des Kalküls mit sich bringen. Andererseits ist aber auch ersichtlich, dass die Gibbs'schen Entropiemasse nicht imstande sind, das Boltzmann'sche Entropiemass bei Behandlung irreversibler Prozesse in isolierten Systemen zu vertreten, da sie ja die anfänglichen Nicht-Gleichgewichtszustände *unterschiedslos* mit den schliesslichen Gleichgewichten zusammenfassen. — Es lässt sich überblicken, wie eine entsprechende Weiterbildung der Gibbs'schen Darstellungsweise z. B. durch Aufnahme der Daten der Zustandsverteilung in den Exponenten der kanonischen Dichtenverteilung sich erreichen liesse. Es würde dies in analoger Weise zu geschehen haben, wie Gibbs auch andere Nebenbedingungen des „Zustandes“ durch entsprechende Zusatzglieder im Exponenten der Dichte ρ zur Geltung bringt²³¹).

29. Nachtrag zu Nr. 26: Schlussbemerkung. Die Beschränkung auf die *ergodischen* Scharverteilungen führt — wie wir schon erwähnten — zu ernstern Widersprüchen mit der Erfahrung, insofern

231) Vgl. Anm. 189. — In diesem Zusammenhang sei auf ein eigentümliches mechanisch-statistisches Problem hingewiesen, das hervortritt, wenn man sich (z. B. im Hinblick auf die photochemischen oder die thermoelektrischen Prozesse) die Frage vorlegt: *welche statistischen und damit auch thermodynamischen Besonderheiten zeichnen die stationären irreversibeln Prozesse vor den nichtstationären aus.* Dass man natürlich die makroskopischen Differentialgleichungen für Temperatur-, Druck-Verteilung usw. auch hier aus dem Kalkül des H -Theorems gewinnen kann, indem man in ihn die Stationaritätsvoraussetzung explizit einführt, hat Boltzmann [siehe z. B. Gastheorie I, p. 144 die Gl. $B_1(\varphi) = 0$] gezeigt, und von dieser Bemerkung hat man auch in der kinetischen Theorie der Thermo-elektrizität einen wenigstens partiellen Gebrauch gemacht [siehe H. A. Lorentz, Theory of Electrons, Leipzig 1909, p. 271]. — Hingegen blieb bisher folgende Frage unberührt, die sich doch mit Notwendigkeit aus dem Gedankengang Boltzmanns ergibt: *man betrachte einen irreversibeln Prozess der bei festgehaltenen äusseren Zwangsbedingungen von Nichtstationarität selbsttätig zu Stationarität übergeht; lässt sich die Zustandsverteilung, die sich so schliesslich einstellt in irgend einem Sinn als „relativ wahrscheinlichste“ charakterisieren und lässt sie sich durch das Minimum irgendeiner Funktion kennzeichnen, die als Verallgemeinerung der Funktion H gelten kann?* [Wohl ist hier gerade so, wie im Fall des Gleichgewichtes $\frac{dH}{dt} = 0$. Die Stationarität durch irgendein relatives Minimum von H zu charakterisieren, ist aber nicht ohne weiteres möglich.] — Ein hierher gehöriges thermochemisches Problem bespricht W. Nernst, Das Dissoziationsgleichgewicht im Temperaturgefälle, Boltzmann-Festschrift, Leipzig 1904, p. 904.

sie unmittelbar den Satz liefert von der Gleichheit der mittleren kinetischen Energie für alle Freiheitsgrade, *wie ungleichartig auch immer die Natur dieser Freiheitsgrade sein mag*. Diese Widersprüche sind nun neuerdings besonders hervorgetreten gelegentlich der *Untersuchungen von W. Nernst* und seinen Schülern *über die spezifische Wärme fester Körper bei niedrigen Temperaturen*²³²): Schon in der theoretischen Analyse der spektralen Verteilung von Hohlraumstrahlung hatte sich gezeigt, dass bei der Konkurrenz eines Lichtresonators hoher Frequenz mit einem Lichtresonator niedriger Frequenz letzterer im Mittel ungleich mehr Energie enthält als der erstere, und dass nur für sehr hohe Temperaturen oder sehr niedrige Frequenzen die Lichtresonatoren merklich das Theorem von der gleichmässigen Aufteilung der Energie erfüllen²³³). Andererseits wies *Einstein* darauf hin²³⁴), dass die spezifischen Wärmen der festen Körper mit abnehmender Temperatur zunehmend vom *Dulong-Petitschen* Gesetz abweichen und die Tendenz zeigen, gegen Null abzusinken. Eine Beziehung zwischen beiden Gebieten stellte *Einstein* durch die Annahme her, dass die Energieaufteilung zwischen den in *Wärmeschwingung* begriffenen Atomen verschiedener fester Körper gerade in denselben Proportionen erfolge, wie zwischen Systemen von Lichtresonatoren verschiedener Frequenz. Die Atome eines und desselben Körpers sollen dabei mit einer bestimmten Frequenz um ihre Gleichgewichtslagen schwingen, die durch die Atommasse und den Elastizitätsmodul des Körpers bedingt ist²³⁵). — Die bis zu 23° absoluter Temperatur heruntergehenden Messungen von *Nernst* haben jenen von *Einstein* behaupteten Parallelismus gerade in seinen wesentlichsten Zügen an einem umfangreichen Material bestätigt. Vor allem hat sich die Behauptung bewährt, *dass die spezifische Wärme fester Körper bei Annäherung an $T = 0$ ausserordentlich stark gegen Null konvergiert*.

232) *W. Nernst*, Berl. Ber. 1910, p. 262; 1911, p. 306. — *F. A. Lindemann*, ebenda p. 316.

233) Vgl. V 23, Nr. 6. — Bei sinusoidalen Schwingungen ist der zeitliche Mittelwert der potentiellen Energie gleich dem der kinetischen Energie. Das Theorem von der gleichmässigen Aufteilung der kinetischen Energie bestimmt also für schwingende Freiheitsgrade auch gleich den Totalinhalt an Energie.

234) *A. Einstein*, Die Plancksche Theorie der Strahlung und die Theorie der spezifischen Wärme. Ann. d. Phys. 22 (1907), p. 180, p. 800. Vgl. auch *O. Sackur*, Ann. d. Phys. 34 (1911), p. 455.

235) Ist das Atomgewicht klein, so ist im allgemeinen eine höhere Frequenz zu erwarten und also schon bei normalen Temperaturen eine zu kleine spezifische Wärme; bei grossem Atomgewicht erst im Gebiet sehr niedriger Temperaturen.

Die statistisch-mechanische Theorie des Wärmegleichgewichtes kann diesem Faktum wohl nur dadurch Rechnung tragen, dass sie von der Betrachtung ergodisch verteilter Systemscharen übergeht zur Betrachtung solcher Verteilungen im Γ -Raum, bei denen die Ungleichwertigkeit von Freiheitsgraden sehr verschiedener Natur stark zur Geltung gebracht wird. Der einzige näher ausgearbeitete Versuch in dieser Richtung liegt in der Planckschen Theorie der Hohlraumstrahlung vor²³⁶⁾, und ihn hat denn auch *Einstein* unverändert auf die Wärmeschwingungen in festen Körpern übertragen. Es bedarf aber noch weiterer experimenteller und theoretischer Untersuchungen, um festzustellen, welche allgemeinen nicht-ergodischen Scharen zu den in der Natur realisierten Energieverteilungen führen²³⁷⁾ und für welche unter ihnen die Analogien zum II. Hauptsatz bestehen bleiben^{237a)}, insbesondere auch die Beziehung zwischen Entropie und „Wahrscheinlichkeit“. Aus diesem Gesichtspunkt verdient besondere Beachtung ein Kunstgriff, von dem *Einstein* systematischen Gebrauch macht: an der Beziehung

$$\text{Entropie} = \text{Logarithmus der „Wahrscheinlichkeit“}$$

236) V 23 (*W. Wien*), Nr. 4. — Die Plancksche Annahme, dass ein Resonator von der Frequenz ν nur solche Energieinhalte aufweisen kann, die ganzzahlige Multipla des elementaren Quantums $h\nu$ sind (h universelle Konstante), besagt, dass der Phasenbildpunkt eines Systems von Resonatoren verschiedener Frequenz nicht in jeden Punkt des entsprechenden Γ -Raumes gelangen kann, sondern nur in die Punkte gewisser diskret liegender Gebiete niedriger Mannigfaltigkeit. Dabei liegen diese Gebiete in Richtung der verschiedenen Koordinaten des Γ -Raumes verschieden dicht; am wenigsten dicht in denjenigen Richtungen, welche den Koordinaten und Momenten der Resonatoren höchster Schwingungszahl entsprechen. [Der Nachweis, dass sich eine gleichmässige ρ -Belegung dieser Gebiete des Γ -Raumes stationär aufrecht erhält — das Analogon zu den Sätzen in Nr. 9d —, fehlt bei *Planck*, da er den Mechanismus, durch den der Resonator seinen Energieinhalt sprunghaft ändert, unerörtert lässt.]

237) *W. Nernst* u. *F. A. Lindemann*, Berl. Ber. (1911), p. 494 besprechen die Abweichungen vom Einsteinschen Ansatz. — *P. Ehrenfest*, Welche Rolle spielt die Lichtquantenhypothese in der Theorie der Wärmestrahlung? Ann. d. Phys. 36 (1911), p. 91 untersucht die Möglichkeit einer Verallgemeinerung der Annahme von *Planck* im Gebiet der Wärmestrahlung.

237*) Beim Beweis dafür, dass $\delta Q : T$ ein vollständiges Differential ist, legen *Boltzmann* und auch *Gibbs* immer ergodisch-verteilte Systemscharen zu grunde. Nur gelegentlich seiner Kritik der *Helmholtz*schen Monocykelanalogien [vgl. Nr. 24e] untersucht *Boltzmann* auch einige spezielle Beispiele von nicht-ergodisch-verteilten Systemscharen, um zu zeigen, dass für sie im allgemeinen die Analogien zur Thermodynamik fehlen. — Im Hinblick auf das Problem der Wärmestrahlung konstruiert *P. Ehrenfest* [Journ. d. russ. phys. Ges. 43 (1911)] eine sehr allgemeine Klasse von nicht-ergodisch-verteilten Scharen, für welche die Relation $\delta Q : T = \delta \log W$ bestehen bleibt.

allgemein festhaltend, berechnet er in Umkehrung des *Boltzmannschen* Verfahrens die relative „Wahrscheinlichkeit“ zweier Zustände aus dem *experimentell* bestimmten Verlauf der Entropie. Auf diesem Wege berechnet er — mit jeweils angepasster Ausdeutung des Begriffes „Wahrscheinlichkeit“ — die zeitlichen oder sonstigen Mittelwerte von Zustandsparametern. In denjenigen Anwendungsfällen, wo erfahrungsgemäß eine Verletzung des Satzes von der Gleichaufteilung der kinetischen Energie vorliegt, führt dieses Verfahren wesentlich über den Wirkungsbereich des *Boltzmannschen* Verfahrens hinaus²³⁸).

Die experimentellen Anordnungen zur messenden und insbesondere auch direkt auszählenden(!) Erforschung des statistischen Zustandekommens von physikalischen Mittelwerteffekten haben neuerdings eine beträchtliche Vervollkommnung erfahren²³⁹). Die Übertragung der statistischen Betrachtungsweise auf einen sich stetig erweiternden Kreis von physikalischen Erscheinungen²⁴⁰) verschafft dem „*statistischen Ex-*

238) *A. Einstein*, Zum gegenwärt. Stand des Strahlungsproblems, Phys. Ztschr. 10 (1909), p. 195, § 6.

239) Ausser den in Nr. 26 zitierten Arbeiten von *J. Perrin*, *E. Regener*, *E. Rutherford* u. *H. Geiger* sind als methodisch besonders interessant folgende neuere Untersuchungen hervorzuheben: *E. Rutherford* u. *H. Geiger*, Probability variations in the Emission of α -particles. Phil. mag. 20 (1910), p. 698. — *H. Geiger* u. *E. Marsden*, Phys. Ztschr. 11 (1910), p. 7. — *Th. Svedberg*, Nachweis der von der kinetischen Theorie geforderten Bewegung gelöster Moleküle, Ztschr. f. physik. Chemie 74 (1910), p. 738; Neue Methode z. Prüfung der Gültigkeit des Boyle-Gay-Lussacschen Gesetzes für kolloide Lösungen, ebenda 73 (1910), p. 547; 77 (1911), p. 145. — Ferner die in Anm. 241 genannten Arbeiten. — Eine von *Milikan*, Das Isolieren eines Ions . . ., Phys. Ztschr. 11 (1910), p. 1097, ausgearbeitete Beobachtungsmethode liefert ein ganz neues Hilfsmittel für molekularstatistische Zählungen.

240) Ausser den in Nr. 26 (Anm. 205, 210, 211) genannten Gebieten und den radioaktiven Zerfallserscheinungen sind anzuführen:

Diffuse Zerstreung des Lichtes durch Moleküle. Sie kommt nur insoweit zustande, als die Raumverteilung der Moleküle Zufalls-Abweichungen von regulärer Gitteranordnung besitzt. — *L. Mandelstam*, Phys. Ztschr. 8 (1907), p. 608; 9 (1908), p. 308, 641. *M. Planck*, ebenda 8 (1907), p. 906; 9 (1908), p. 354. *R. Gans* u. *H. Happel*, Ann. d. Phys. 29 (1909), p. 277. *H. A. Lorentz*, Proceed. Amsterd. 25, VI 1910. *A. Einstein*, Ann. d. Phys. 34 (1911).

Magnetische und elektrische Doppelbrechung in Flüssigkeiten. Ihre Erklärung durch Suspensionen von unsichtbaren Kriställchen, deren vollständige Parallelorientierung durch die Wärmebewegung verhindert wird. — *A. Cotton* u. *H. Mouton*, Bull. soc. de phys. (1910), p. 189. *P. Langevin*, Le Radium 7 (1910), p. 249. *O. M. Corbino*, Phys. Ztschr. 11 (1910), p. 756.

Hypothese einer räumlich-diskreten Struktur der Strahlungsfelder. — *A. Einstein*, Ann. d. Phys. 17 (1905), p. 132; 20 (1906), p. 199; Phys. Ztschr. 10

periment“ eine steigende methodische Bedeutung für die gesamte physikalische Forschung. Eine Bemerkung von *E. v. Schweidler* (1905)²⁴¹ hat sehr wesentlich dazu beigetragen, das Interesse der Physiker auf die experimentelle Bestimmung der relativen Häufigkeit zu lenken, mit der ein Parameter von seinem „wahrscheinlichsten“ Wert sich verschieden weit entfernt. *v. Schweidler wies nämlich darauf hin, dass sich aus der Dispersion eines Parameters darauf schliessen lässt, ob es sich bei dem betreffenden physikalischen Effekt um die Summenwirkung einer endlichen Zahl gleichartiger, voneinander unabhängiger Einzeleffekte handelt und wie gross deren Zahl ist.* Dieses Verfahren ist verwandt mit der Art, wie man auch in der Bevölkerungs- und biologischen Statistik — nach dem Vorgang von *W. Lexis* und *K. Pearson* — die Dispersionsgrössen als Kriterium für die „Unverbundenheit“ der Einzelfälle verwertet²⁴²). Einige Begriffsbildungen und formale Hilfsmittel,

(1909), p. 185, 817. *J. Stark*, Phys. Ztschr. 10 (1909), p. 902; 11 (1910), p. 25. *A. Joffè*, Ann. d. Phys. 36 (1911). *E. v. Schweidler*, Phys. Ztschr. 11 (1910), p. 225, 614. *N. Campbell*, Camb. Phil. Soc. Proc. 15 (1909), p. 310, 513. — Kritik d. Hypothese bei *M. Planck*, Ann. d. Phys. 31 (1910), p. 758.

Ablenkung der α -Teilchen beim Durchgang durch Materie. *H. Geiger*, Lond. Roy. Soc. Proc. A, 81 (1908), p. 174; 83 (1909), p. 492.

In diesem Zusammenhang sind noch die neueren Untersuchungen über das thermomechanische Verhalten hochverdünnter Gase zu nennen. Eine Reihe experimenteller Arbeiten von *M. Knudsen*, Ann. d. Phys. 28 (1909), p. 75, 999; 29 (1909), p. 179; 31 (1910), p. 205, 633; 32 (1910), p. 809; 33 (1910), p. 1435; 34 (1911), p. 593, 823; 35 (1911), p. 389. Theoretische Arbeiten: *M. v. Smoluchowski*, Ann. d. Phys. 33 (1910), p. 1559; 34 (1911), p. 182; Phil. mag. 21 (1911), p. 11. *P. Debye*, Phys. Ztschr. 11 (1910), p. 1115. Es handelt sich hier um die mechanischen und thermischen Besonderheiten, die zu Tage treten, wenn die Verdünnung so weit getrieben wird, dass der Weg, den ein Molekül ohne Zusammenstoss zurücklegt, im Mittel schon so gross ist, wie die Dimension des Gefässes.

241) *E. v. Schweidler*, Int. Congr. de Rad., Liège 1905. *K. W. F. Kohlrusch*, Wien. Ber. 115 (1906), p. 673. [Anwendung auf die Bestimmung der Zahl von α -Teilchen, welche ein Gramm Radium pro Sekunde aussendet; ihre direkte Auszählung gelang erst später, siehe Anm. 206.] Eingehende Diskussion aller hierher gehörigen Fragen bei *N. Campbell*, Camb. Phil. Soc. Proc. 15 (1909), p. 117, 310, 513 „The study of discontinuous phenomena“. Auch Phys. Ztschr. 11 (1910), p. 826. — *E. v. Schweidler*, Zur experimentellen Entscheidung d. Frage nach d. Natur d. γ -Strahlen. Phys. Ztschr. 11 (1910), p. 225, 614. *E. Meyer*, Struktur der γ -Strahlen. Berl. Ber. Juni 1910.

242) *W. Lexis*, Einleit. in Theorie d. Bevölkerungs-Statistik (Strassburg 1875); Massenerschein. in der menschl. Gesellschaft (Freiburg i. Br. 1877); Abhandlungen zur Theorie d. Bevölker.- u. Moral-Statistik (Jena 1903.) *L. Bortkiewicz*, Das Gesetz d. kleinen Zahlen (Leipzig 1898); Über den Präzisionsgrad des Divergenzkoeffizienten (Mitteil. d. Verbandes d. österr. Versich.-Techniker Heft V, Wien

die in diesen Gebieten ausgearbeitet vorliegen, harren im Augenblick noch ihrer Übertragung auf das Gebiet der physikalischen Statistik²⁴³). Umgekehrt darf man wohl erwarten, dass gerade die physikalische Statistik Vorbildliches für alle anderen Zweige der Statistik leisten wird; denn sie ist ausgezeichnet durch die verhältnismässige Primitivität der Einzelercheinung, durch die Wohldefiniertheit der Versuchsbedingungen, vor allem aber durch die *Leichtigkeit, mit der sie mannigfaltige Massenbeobachtungen von sehr grossem Umfang beschafft*²⁴⁴).

30. Nachtrag zu Nr. 19: Das Axiomatisierungsproblem der Kinetostatistik. Eine befriedigende Charakterisierung der Ähnlichkeiten und der Unterschiede zwischen den „Wahrscheinlichkeits-Hypothesen“ einerseits und den sonstigen naturwissenschaftlichen Hypothesen andererseits liegt — wie es scheint — bisher nicht vor. Die üblichen naturwissenschaftlichen Hypothesen bestehen in der Behauptung, dass ein bestimmtes abstraktes System von definierenden Axiomen und Theoremen ein (genügend genaues) Abbild einer konkreten Erscheinung liefert. Auch die „Wahrscheinlichkeits-Hypothesen“ leisten etwas Ähnliches; auch sie stellen der konkreten Erscheinung ein bestimmtes, abstraktes Schema gegenüber (ein kombinatorisches Würfel-, Urnenschema usw.). Der Charakter der Abbildung ist hier aber ein wesentlich anderer: hier wird der *einen* konkreten Erscheinung E_I immer eine ganze *Schar* S_I von differenten Vorkommnissen im abstrakten Schema gegenübergestellt. *Worin soll dann die experimentelle Prüfung einer „Wahrscheinlichkeits-Hypothese“ bestehen?* Man kann prüfen, ob der wirklich beobachtete Ausfall von E_I (genügend genau) mit dem „wahrscheinlichsten“ Typus in der Schar S_I zusammenfällt. Weiter kann man das Ereignis E_{II} ins Auge fassen, das aus n_I Wiederholungen von E_I besteht und prüfen, ob der Ausfall von E_{II} (ge-

1901). *K. Pearson*, On the criterion, that a given system of deviations . . . has arisen from random sampling. *Phil. mag.* [5] 50 (1900). Ferner die Arbeiten *Pearsons* und seiner Schüler in der *Zeitschrift Biometrika* (Cambridge). — Vgl. ID 4a: *L. Bortkiewicz*, Anwend. d. Wahrscheinlichkeitsrechn. auf Statistik.

243) So z. B. der *Galton-Pearsonsche* „*Korrelations-Koeffizient*“, siehe *G. F. Lipps*, Bestimmung d. Abhängigkeit zwischen den Merkmalen eines Gegenstandes (Ber. d. sächs. Ges. d. Wiss. 1905). Ferner der formale Apparat zur Bearbeitung umfangreicher statistischer Gesamtheiten, vgl. *H. Bruns*, Wahrsch.-R. u. Kollektivmasslehre, Leipzig 1906. — Man vgl. auch die Rechnungen von *H. Bateman*, On the probability-distribution of α -particles, *Phil. mag.* 20 (1910), p. 704, mit denen bei *L. Bortkiewicz*, Gesetz d. kleinen Zahlen, Leipzig 1898.

244) Die Technik solcher physikal. Massenbeobachtungen findet man besprochen bei *E. Rutherford* u. *H. Geiger*, *Phil. mag.* 20 (1910), p. 698. *Th. Svedberg*, *Ztschr. f. phys. Chemie* 77 (1911), p. 145.

nügend genau) mit dem „wahrscheinlichsten“ Schartypus in der entsprechenden kombinatorischen Schar S_{II} von Scharen S_I zusammenfällt. Ebenso kann man zu dem Ereignis E_{III} übergehen, das aus n_{II} Wiederholungen von E_{II} besteht und zur entsprechenden Schar S_{III} von Scharen S_{II} usw. Kurz man kann an die *physikalische Erscheinung bestimmter Art* (z. B. die Aussendung von α -Teilchen durch Radium) mit „Experimenten und Hypothesen erster, zweiter, dritter, . . . , k^{ter} Ordnung“ herantreten²⁴⁵). In welchem logischen Verhältnis stehen die Hypothesen k^{ter} und $(k+1)^{\text{ter}}$ Ordnung (H_K und H_{K+1}) zueinander? Bemerkenswert ist jedenfalls dieses: irgendein, vom Standpunkt der Hypothese H_K aus, ganz besonders unbefriedigender Ausfall des Experimentes E_K ist vom Standpunkt der Hypothese H_{K+1} nicht nur zulässig — die Hypothese H_{K+1} fordert vielmehr geradezu, dass bei den n_K Wiederholungen des Experimentes E_K , welche das Experiment E_{K+1} ausmachen, jener besondere Ausfall mit einer ganz bestimmten Häufigkeit vorkommt. Verfolgt man diese Bemerkung weiter, so stösst man auf Schwierigkeiten²⁴⁶), die in vielfacher Weise verschleiert werden können, deren befriedigende Analyse aber noch aussteht. — Solange es sich um die Zulassung der (beträchtlich wahrscheinlichen) *kleinen* Abweichungen vom „Wahrscheinlichsten“ handelt, wird kaum ein Kontrast zwischen „Wahrscheinlichkeits-Hypothesen“ und sonstigen naturwissenschaftlichen Hypothesen fühlbar: beide Arten von Hypothesen besitzen eben Approximationscharakter. Anders, sobald die Frage nach der *Zulässigkeit beliebig grosser* Abweichungen ernstlich erwogen wird. Hier tritt der Kontrast in Evidenz: der Physiker wird sich fragen, ob er auch noch diese *starken* Abweichungen vom „Wahrscheinlichsten“ in dem Bild, das er sich von einer Erscheinung macht, zur Geltung kommen lassen will. — Boltzmann hat sich in einem bestimmten Fall

245) Die Weiterbildung des H -Theorems, wie sie durch den Umkehr- und Wiederkehr-Einwand angeregt wurde [Nr. 14], liefert ein Beispiel für den Übergang von einer Hypothese bestimmter Ordnung zu derjenigen der nächsthöheren Ordnung; ebenso der Übergang vom „Stosszahlansatz“ zur „Hypothese der molekularen Unordnung“ [vgl. Nr. 18]. — Vgl. in diesem Zusammenhang *L. Bortkiewicz*, Über den Präzisionsgrad des Divergenzkoeffizienten (Zitat Anm. 242), wo die Dispersion der Dispersion untersucht wird. Hieher gehört auch die ironische Bemerkung von *Poisson* zu den Untersuchungen von *Poisson* „après avoir calculé la probabilité de l'erreur dans une certaine chose, il faudrait calculer la probabilité de l'erreur dans son calcul“.

246) Eine Formulierung solcher Schwierigkeiten mit Hilfe des Begriffes „Hypothese erster, zweiter, . . . , k^{ter} Ordnung“ findet man bei *T. Ehrenfest*, Die Anwend. d. Wahrsch.-R. auf gesetzmässige Erscheinungen. Journ. d. russ. phys. Ges. 43 (1911), p. 256 (wird auch in der Phys. Ztschr. erscheinen).

rückhaltslos dazu entschlossen²⁴⁷): er lässt Fälle spontaner Abnahme der Entropie ausdrücklich zu. *Planck* hingegen entscheidet sich bezüglich desselben Falles genau im entgegengesetzten Sinn und betont verallgemeinernd folgendes²⁴⁸): dem Physiker steht es frei, *durch eine besondere physikalische Hypothese* solche Abweichungen ausdrücklich auszuschliessen, welche schon eine Verletzung der anerkannten Eindeutigkeit des makroskopischen Ablaufes einer Erscheinung bewirken würden [vgl. Nr. 15]²⁴⁹). — In der Regel wird der Physiker eine bestimmte Entscheidung umgehen: er ist geneigt, von den *starken* Abweichungen gegen das Wahrscheinlichste „im Hinblick auf ihre enorme Unwahrscheinlichkeit“ einfach abzusehen oder, noch allgemeiner, die Erörterung derartig entfernter Konsequenzen einer physikalischen Theorie überhaupt abzulehnen. — Bis vor kurzem traten diese Fragen eben nur am Horizont der physikalischen Forschung auf: in der Theorie der Beobachtungsfehler²⁵⁰) und in der Diskussion über das *H*-Theorem. Anders jetzt: die zunehmende Durchsetzung nahezu aller physikalischen Begriffe mit statistischen Elementen und die wachsende Bedeutung des „statistischen Experimentes“ als eines physikalischen Forschungsmittels verschaffen jenen Fragen nun auch für die Physiker die Dringlichkeit, die sie schon seit geraumer Zeit für die Theoretiker

247) Vgl. die in Nr. 17 zitierten Äusserungen *Boltzmanns*.

248) *M. Planck*, Acht Vorlesungen über theoret. Physik (Leipzig 1909): Dritte Vorlesung. — Die „spezielle physikalische Hypothese“, welche *Planck* einführt, um das spontane Auftreten einer wahrnehmbaren Entropieabnahme auszuschliessen — er nennt sie Hypothese der „elementaren Unordnung“ — besteht in der Behauptung: die in einem realen Gas stattfindenden Stosszahlen weichen *niemals* merklich vom „Stosszahlansatz“ [vgl. Nr. 18] ab. Diejenige Hypothese hingegen, welche wir in Nr. 18c als „Hypothese der molekularen Unordnung“ bezeichnen, würde solche Abweichungen zulassen.

249) Man vergleiche diesen Standpunkt von *Planck* mit demjenigen, den *D'Alembert*, *Doutes et questions sur le calcul des probabilités* (Mélanges de littérature, d'histoire et de philosophie. Tome V. Amsterdam 1770) bezüglich des Vorkommens sehr unwahrscheinlicher Serien bei Glücksspielen vertrat [Besprochen bei *J. v. Kries*, Prinzip d. Wahrsch.-R. Freiburg i. Br. 1886, p. 278 u. *H. Bruns*, Wahrsch.-R. u. Kollektivmasslehre, Leipzig 1906, p. 217]. Dieser selbe Standpunkt ist später noch oft geltend gemacht worden; zuletzt durch *K. Marbe*, Naturphilosophische Untersuchungen zur Wahrscheinlichkeitslehre (Leipzig 1899). Die *Marbeschen* Ausführungen wurden kritisiert durch *W. Lewis*, Abhandl. z. Theorie d. Bevölk.-Statistik (Jena 1903) p. 222; *L. Bortkiewicz*, Wahrsch.-Theorie u. Erfahrung, Ztsch. f. Philos. u. philos. Kritik 121 (1902); *G. F. Lipps*, Theorie d. Kollektivgegenstände, Philos. Studien (Wundt) 17 (1901), p. 116, 575. Ebenda p. 462 Antwort *Marbes*.

250) Bei der Frage, ob Werte, die ganz aus der Reihe der anderen herauspringen, bei der Mittelwerts-Bildung berücksichtigt werden sollen.

der Bevölkerungsstatistik, biologischen Statistik usw. besitzen²⁵¹). *Schon jetzt führt jede Untersuchung über die Struktur einer physikalischen Theorie unvermeidlich auf die Frage nach der Natur der „Wahrscheinlichkeits-Hypothesen“.*

251) Zusammenfassende kritische Besprechungen der hierher gehörigen Literatur: *E. Czuber*, Die Entwickl. d. Wahrsch.-Theorie u. ihrer Anwend. (Bericht deutsch. Mathem.-Verein. Leipzig 1899). *J. Kries*, Prinzip d. Wahrsch.-R., Freiburg i. Br. 1886. *A. Tschuprow*, Otscherki po Teorii Statistiki, Petersburg 1909 (in russischer Sprache).

(Abgeschlossen im Dezember 1909),
(Nachträge abgeschlossen im September 1911.)