Aus den Sitzungsberichten der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien.
Mathem.-naturw. Klasse; Bd. CXV. Abt. IIa. Jänner 1906.

Bemerkung zur Theorie der Entropiezunahme in der »Statistischen Mechanik« von W. Gibbs

von

Tatiana und Paul Ehrenfest.

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Februar 1906.)

1. Die Kapitel I bis X der »Statistischen Mechanik« von W. Gibbs[1] sind zum großen Teil einer eigentümlichen mechanischen Analogie zu den reversiblen Prozessen der Thermodynamik gewidmet. Mit dem Kapitel XI und XII setzt die Analogie zu den irreversiblen Prozessen ein. Die Methode, die Gibbs hier entwickelt, weicht vollständig von der Boltzmann'schen Methode des H-Theorems ab. Wir wollen, ohne auf eine Besprechung der ganzen Methode einzugehen, bloß den Nachweis für die folgende Behauptung führen:

Das Theorem, dessen Entwicklung das Kapitel XII gewidmet ist und das den Ausgangspunkt für die Gibbssche Theorie der irreversiblen Erscheinungen bildet, ist vorläufig unbewiesen, denn der Beweis, den Gibbs gibt, enthält einen Fehler.

2. Der Autor schickt der Entwicklung jenes Problems folgende Erörterung voraus: Man gebe in einem geschlossenen Gefäß eine inkompressible, nichthomogene Flüssigkeit vor. Diffusion sei für diese Flüssigkeit ausgeschlossen. Sie befinde sich innerhalb des Gefäßes zu allen Zeiten in Bewegung.[2]

[1] W. Gibbs, Elem. Princ. in Statistical Mechanics (London, 1902). Deutsch von Zermelo (Leipzig, 1905).

[2] Der Einfachheit wegen kann man sich auf eine stationäre Strömung beschränken, so daß also u, v, w als Funktionen von x, y, z von der Zeit unabhängig gegeben sind.

Wegen der Inkompressibilität behält jedes Teilchen seine ursprüngliche Dichte (ρ) bei. Man überzeugt sich leicht, daß dann jeder Ausdruck von der Form:

$$\Phi = \int\int\int f(\rho)\,dx\,dy\,dz \quad (\textstyle\int\int\int \text{ über die gesamte Flüssigkeit})$$

zeitlich konstant bleibt.[1]

So wird auch z. B. das »mittlere Quadrat der Dichte«

$$\overline{\rho^2} = \frac{\int\int\int \rho^2\,dx\,dy\,dz}{\int\int\int dx\,dy\,dz} \quad (\textstyle\int\int\int \text{ über die gesamte Flüssigkeit})$$

sich im Laufe der Zeit nicht ändern können.

Andrerseits bemerkt der Autor, es sei unmittelbar anschaulich, daß (ausgenommen gewisse singuläre Bewegungen) die Flüssigkeit bei ihrer Bewegung mehr und mehr einem Ausgleiche der Dichte zustrebt (auch dann, wenn Diffusion ausgeschlossen wird).[2] Bekanntlich ist aber die gleichförmige Verteilung einer Masse über einen Raum gegenüber jeder ungleichförmigen Verteilung derselben Masse über denselben Raum durch den Minimalwert von $\overline{\rho^2}$ ausgezeichnet. Danach würde also doch wegen des zunehmenden Dichtenausgleiches $\overline{\rho^2}$ abgenommen haben — im Widerspruche mit dem oben gewonnenen Resultat.

3. Gibbs oder deutlicher noch Burbury[3] löst diesen Widerspruch folgendermaßen: Jene Dichte ρ, von der wir sagen, daß $\frac{d\rho}{dt} = 0$, d. h. daß jedes Teilchen sein ρ beibehalte,

---

[1] Seien die Koordinaten eines Teilchens für $t_0 \ldots x_0 y_0 z_0$, für $t \ldots x, y, z$, so führe man in den Ausdruck für Φ als Integrationsvariabeln ein: $x_0 y_0 z_0$; dann ist: $\Phi = \int\int\int f(\rho) . \frac{\partial(x, y, z)}{\partial(x_0, y_0, z_0)} dx_0 dy_0 dz_0$, wegen der Inkompressibilität ist aber $\rho = \rho_0$ und $\frac{\partial(x, y, z)}{\partial(x_0, y_0, z_0)} = 1$, somit auch $\Phi = \int\int\int f(\rho_0) dx_0 dy_0 dz_0$, also $= \Phi_0$ w. z. b. w.

[2] Zur Veranschaulichung kann man annehmen, daß die verschiedenen Dichten durch verschiedene Intensitäten der Färbung kenntlich seien. In diesem Falle würde sich also mehr und mehr eine gleichförmige Färbung aller Stellen im Gefäß einstellen.

[3] S. H. Burbury, On the variation of entropy astreated in W. Gibbs »Statist. Mechan.« Phil. Mag., Aug. 1902, July 1904.

wird definiert durch eine Raumeinteilung dx, dy, dz, mit der zur Grenze übergegangen wird. Und für sie ist tatsächlich mit

$$\frac{d\rho}{dt} = 0 \quad \text{auch} \quad \frac{d\overline{\rho^2}}{dt} = 0.$$

Was uns aber unsere Anschauung als Dichte liefert — etwa unser Auge als Farbdichte — das ist nicht die durch die Präzisionsdefinition festgelegte Dichte; vielmehr läßt sie sich nur durch eine approximative Definition (einigermaßen) fassen. Wir werden dem hier in Betracht kommenden Maße der Dichte — sie heiße P — nahe kommen, indem wir das ganze Gefäß in Parallelopipede von sehr kleiner, aber nicht verschwindender Ausdehnung teilen, so daß benachbarte Parallelopipede vom Auge nicht mehr getrennt werden können und wenn wir dann definieren:

$$P = \frac{\iiint \rho \, dx \, dy \, dz}{\iiint dx \, dy \, dz} = \frac{\iiint \rho \, dx \, dy \, dz}{\Omega}.$$

Die Integration ist dabei über jenes Parallelopiped Ω zu erstrecken, von dem wir gerade untersuchen, welche Dichte P »in ihm« herrscht.[1]

Wir können als Seitenlänge willkürlich z. B. 10^{-4} *mm* festlegen. Denn hier kommt es nur darauf an, den Gegensatz zwischen den Aussagen über P und über ρ aufzuzeigen. Im Gegensatze zu der Konstanz von $\overline{\rho^2}$ wird man die Konstanz von

$$\overline{P^2} = \frac{\Sigma P^2}{N} \quad (N = \text{Anzahl der Zellen } \Omega)$$

im Laufe der Zeit nicht behaupten. Was uns nach der Bemerkung von Gibbs die Anschauung unmittelbar liefern soll, ist nur: Die Inhomogeneität von P flacht mit zunehmender Zeit

[1] Unser ρ entspricht dem Gibbs'schen D, also bis auf einen für alles folgende gleichgültigen konstanten Faktor auch seinem P (groß p), somit weiter seinem e^{η}, demnach unser lg ρ (bis auf eine additive Konstante) seiner Größe η. Trotzdem Gibbs, wie wir sehen, den Gegensatz von ρ und P bespricht, führt er doch für unser P keine neue Bezeichnung ein. Gerade dadurch kommt sein fehlerhafter Beweis zu stande; vergl. § 6.

ab, d. h. $\overline{P^2}$ nimmt ab. Das aber widerspricht nicht der Konstanz von $\overline{\rho^2}$.

Auf gleiche Weise wird man behaupten, daß

$$\overline{\lg \rho} = \frac{\int\int\int \rho \lg \rho \, dx dy dz}{\int\int\int \rho \, dx dy dz}{}^{1} \quad (\textstyle\int\int\int \text{ über die ganze Flüssigkeit})$$

zeitlich konstant ist. Von

$$\overline{\lg P} = \frac{\Sigma \int\int\int \lg P . \rho . dx dy dz}{\Sigma \int\int\int \rho \, dx dy dz} = \frac{\Sigma \lg P . P . \Omega}{\Sigma P . \Omega} = \frac{\Sigma P . \lg P}{\Sigma P}$$

$$\left[\begin{array}{l} \Sigma \text{ über alle } \Omega \\ \int\int\int \text{ über je ein } \Omega \end{array}\right]$$

hingegen wird man die zeitliche Konstanz nicht behaupten.

4. Das Theorem des Kapitels XII, das Gibbs zur Grundlage für die Theorie der Entropievermehrung nimmt, bezieht sich nur auf die zeitliche Veränderung von $\overline{\lg P}$. Der Beweis von Gibbs stützt sich auf das Theorem IX des Kapitels XI. Dasselbe besagt:

$$\left.\begin{array}{l} \text{Verteilt man einmal mit} \\ \qquad\qquad \text{konstanter Dichte } \rho_0 \qquad \alpha) \\ \text{dann mit} \\ \qquad\qquad \text{variabler Dichte } \rho \qquad \beta) \\ \text{dieselbe Masse } M \text{ über denselben Raum } R \text{, so daß also} \\ \int\int\int \rho \, dx dy dz = \int\int\int \rho_0 \, dx dy dz = M \quad (\int\int\int \text{ über } R) \quad \gamma) \\ \text{so ist} \\ \int\int\int \rho \lg \rho \, dx dy dz > \int\int\int \rho_0 \lg \rho_0 \, dx dy dz \quad (\int\int\int \text{ über } R) \end{array}\right\} A$$

($\int\int\int \rho . \lg \rho . dx dy dz$ kann also bei vorgegebenem M und R als Maß für die Inhomogeneität der ρ-Verteilung angesehen werden.)

Dieses Theorem wird durch eine elementare Rechnung bewiesen.[2]

---

[1] Diese Mittelbildung ist also etwas abweichend von der, die $\overline{\rho^2}$ definierte. Wir folgen hier den Entwicklungen von Gibbs. Siehe p. 44 (Übers. p. 42), Gl. 108, p. 137, Gl. 452 etc. (Übers. p. 139).

[2] Siehe Kapitel XI, Th. IX, p. 137. Bezeichnungen siehe Anm. 3 zu § 3.

Auf P übertragen, lautet dieses Theorem:

Verteilt man einmal mit

dann mit konstantem P_0 α') variablem P β')

dieselbe Masse M über dieselbe Gruppe R von Zellen Ω, A'

so daß also

$$\Sigma P.\Omega = \Sigma P_0.\Omega = M, \qquad \gamma')$$

so ist

$\Sigma P.\lg P > \Sigma P_0 \lg P_0$ (Σ über alle Ω, die zu R gehören).

($\Sigma P.\lg P$ kann somit bei vorgegebenem M und R als Maß für die Inhomogeneität einer solchen P-Verteilung angesehen werden.)

5. Um einen Einblick in die zeitliche Änderung von $\overline{\lg P}$ durch die Strömung zu erhalten, stellt Gibbs folgende Betrachtung an:

Zur Zeit t' herrsche im Gefäß irgend eine Dichtenverteilung (ρ und P) der inkompressiblen Flüssigkeit. Wegen der Strömung herrscht zur Zeit t'' eine andere Dichtenverteilung. Diese messen wir zur Zeit t'', indem wir erstens mit der dx, dy, dz-Teilung zur Grenze übergehen (Feststellung von ρ) und indem wir ferner das Gefäß in jene kleinen, aber nicht verschwindenden Zellen Ω teilen. Wir greifen eine bestimmte Zelle heraus; sie heiße Ω''. Ihr kommt zu ein

$$P'' = \frac{\iiint \rho'' dx\,dy\,dz}{\Omega} \qquad \iiint \text{ über } \Omega''$$

und ein Wert von

$$\iiint \lg P''.\rho'' dx\,dy\,dz = \lg P''.P''.\Omega.$$

Wir fragen nun: In welchen Parallelopipeden Ω sind zur Zeit t' jene Teilchen anzutreffen, die zur Zeit t'' in Ω'' liegen. Alle diese Teilchen liegen zur Zeit t' in einem kleinen Gebiet Φ', das sich im allgemeinen an einer andern Stelle des Gefäßes befindet und das aus Ω'' durch irgend eine Verzerrung hervorgeht. Wegen der Inkompressibilität ist jedenfalls $\Phi' = \Omega''$.

Der Autor macht nun darauf aufmerksam, daß dieses Gebiet Φ' im allgemeinen in mehrere Zellen Ω hineinragt. (Schon deshalb, weil es im allgemeinen kein Parallelopiped ist und doch das Volumen Ω besitzt.)

Den betrachteten Teilchen kommt

$$\text{zu } t'' \ldots \text{dasselbe } P''$$

zu. Zur Zeit t' seien sie aber etwa über i verschiedene Ω verstreut, also kommt den einzelnen Teilchen

$$\text{zu } t' \ldots P'_1 \text{ oder } P'_2 \text{ oder} \ldots P'_i$$

zu.

Wir können nun die Teilchen betrachten, wie sie zu t'' in Ω'' versammelt sind und können ihnen dabei

a) einzeln den ihnen zur Zeit t'' gemeinsam zukommenden Wert P'' oder aber

b) jedem einzelnen den Wert P'_1 oder $P'_2 \ldots P'_i$ zuordnen, der ihm zur Zeit t' zukommt.

So überblickt man leicht, welchen Wert von

$$\iiint \lg P \,.\, \rho\, dx\, dy\, dz$$

unsere ausgezeichneten Teilchen zur Zeit t' und welchen sie zu t'' besitzen:

$$\left.\begin{array}{l} t' \ldots \iiint \lg P' . \rho'' dx\, dy\, dz \text{ (oder wegen } \rho' = \rho'' \text{ auch)} = \\ \qquad\qquad\qquad\qquad = \iiint \lg P' . \rho' dx\, dy\, dz \text{ [1]} \\ t'' \ldots \iiint \lg P'' . \rho'' dx\, dy\, dz = \lg P'' . P'' . \Omega \\ \qquad\qquad\qquad\qquad (\iiint \text{ über } \Omega'') \end{array}\right\} B.$$

Dabei wollen wir noch kurz zusammenstellen, daß ρ', ρ'' und P' innerhalb des Integrationsgebietes variabel sind und nur P'' innerhalb des Integrationsgebietes Ω'' konstant ist.

6. Ohne die Ausdrücke B explizit hinzuschreiben und ohne die Größen ρ und P durch verschiedene Schreib-

[1] Diesen Ausdruck, und zwar gleich in der zweiten Form gewinnt man auch, indem man $\rho' \lg P'$ über Φ' integriert und dann erst als Integrationsvariable die Koordinaten der Teilchen zur Zeit t'' einführt. Die Transformationsdeterminante $= 1$. Die Darstellung im Text folgt den Entwicklungen von Gibbs im Kapitel XII.

weise auseinanderzuhalten, verweist nun Gibbs, bei diesem Punkt angelangt, kurzweg[1] auf das Theorem IX des Kapitels XI (siehe »Theorem *A*« in § 4) und folgert:

Die Teilchen, die zur Zeit t'' in Ω'' liegen, liefern zur Zeit t'' einen kleineren Wert von $\int\int\int \lg P.\rho\, dx\, dy\, dz$ als zur Zeit Z'.

Und da diese Betrachtung für jedes Ω angestellt werden könne, so folge daraus weiter (siehe Definition von $\lg \overline{P}$ in § 3):

Der Mittelwert von $\lg P$, den die gesamte im Gefäß befindliche Flüssigkeit zur Zeit t'' aufliefert, ist **kleiner** als der Mittelwert von $\lg P$, den sie zur Zeit t' aufliefert.

Hält man jedoch, wie es hier geschieht, die Größen ρ und P durch die Schreibweise auseinander und schreibt die Ausdrücke *B*, die Gibbs bloß durch Worte definiert, in Zeichen hin, so sieht man ohneweiters, daß das Theorem IX, Kapitel XI, sich nicht auf die Größen *B*, sondern nur auf ähnlich gebaute Größen bezieht.[2] Man sieht also,

---

[1] Original, p. 149, 150 (Übers., p. 152, 153). — Vergl. Anmerk. zu § 3.

[2] Hält man die Bezeichnungen für ρ und P nicht auseinander, so kann man die Ausdrücke *B* entweder

$$\left.\begin{array}{ll} a) \text{ mit } \int\int\int \rho' \lg \rho' dx\,dy\,dz, \text{ respektive} & \\ \text{oder} & \int\int\int \rho'' \lg \rho'' dx\,dy\,dz \\ b) \text{ mit } \int\int\int P' \lg P' dx\,dy\,dz, \text{ respektive} & \\ & \int\int\int P'' \lg P'' dx\,dy\,dz \end{array}\right\} \quad \left(\int\int\int \text{ über } \Omega''\right)$$

verwechseln. Aber auch über diese Ausdrücke liefert das Theorem IX, Kapitel XI, keine Aussage. Im Falle *a)* ist nämlich die Bedingung α) des Theorems nicht erfüllt (siehe § 4), denn ρ'' ist innerhalb Ω'' durchaus nicht konstant; die Bedingung γ) ist allerdings erfüllt. Denn es ist

$$\int\int\int \rho' dx\,dy\,dz = \int\int\int \rho'' dx\,dy\,dz \qquad \left(\int\int\int \text{ über } \Omega''\right).$$

Im Falle *b)* ist (siehe Form *A'* des Theorems) zwar die Bedingung α') erfüllt. Denn P'' ist innerhalb Ω'' konstant.

Hingegen ist die Bedingung γ') nicht erfüllt, denn im allgemeinen ist

$$\int\int\int P' dx\,dy\,dz \neq \int\int\int P'' dx\,dy\,dz \qquad \left(\int\int\int \Omega''\right)$$

denn $\int\int\int P' dx\,dy\,dz$ stellt nicht die Masse in Ω'', respektive Φ' dar, wie man leicht einsieht, wenn man den richtigen Wert $\int\int\int \rho' dx\,dy\,dz$ gegenüberstellt.

daß das Theorem des Kapitels XII unbewiesen ist, denn es folgt nicht aus dem Theorem IX des Kapitels XI, wie der Gibbs'sche Beweis es erfordern würde.

7. Für die Beantwortung der Frage, ob sich das Theorem anderweitig beweisen ließe — eventuell unter welchen einschränkenden Voraussetzungen — dürften die eigentümlichen Betrachtungen einen Fingerzeig geben, die Gibbs noch im selben Kapitel an jenes Theorem knüpft. Zuvor wollen wir feststellen, was jenes Theorem besagen würde, falls man es zugibt.

$\overline{\lg P}$ ist ein Maß für die Inhomogeneität von P innerhalb der Flüssigkeit, wie wir im § 4 (A') gesehen haben, insofern es seinen Minimalwert $\lg P_0$ annimmt, wenn P im ganzen Gefäß $= P_0$ ist. Danach würde das obige Theorem über $\overline{\lg P}$ besagen, daß die Inhomogeneität der Flüssigkeit (gemessen in P) zur Zeit t'' kleiner als zur Zeit t' ist.

Läge nun nur noch t' vor t'', so hieße das: »Die P-Inhomogeneität der Flüssigkeit flacht mit wachsender Zeit durch die Strömung ab. Also gerade das, wovon Gibbs sagt, daß es uns die Anschauung lehrt.

8. Nun ist aber gerade der Umstand bemerkenswert, daß in dem ganzen Gibbs'schen Beweis nirgends die Aussage benötigt oder benützt wird, daß t' dem t'' zeitlich vorausgehen müsse. Mehr noch: es ist ersichtlich, daß t' und t'' von vornherein ganz gleichberechtigte Momente sind und daß man in dem ganzen Beweis überall statt t' t'' einsetzen kann und umgekehrt, so daß man genau so gut zeigen könnte:

Die Teilchen, die zur Teil t' in Ω' vereinigt liegen, liefern zur Zeit t' einen kleineren Wert von $\iiint \lg P . p\,dx\,dy\,dz$ als zur Zeit t'', wo sie über mehrere Ω'' zerstreut sind. Und weiter:

Der Mittelwert von $\lg P$, den die gesamte im Gefäß befindliche Flüssigkeit zur Zeit t' aufliefert, ist kleiner als der Mittelwert von $\lg P$, den sie zur Zeit t'' aufliefert.[1]

So würde ersichtlich, daß der Beweis und der Satz in dieser Allgemeinheit absurd ist.

9. Gibbs fühlt, daß in seinem Resultat eine Paradoxie liegt, und er sucht sie durch einige eigentümliche Betrachtungen

[1] Vergl. Burbury, l. c.

zu überwinden, die wir soweit wiedergeben, als es möglich ist, ohne weiter ausholen zu müssen. Er führt aus:

Ist auch nachgewiesen, daß $\overline{\lg P}$ zur Zeit t'' kleiner als zur Zeit t' ist, so ist damit noch nicht gezeigt, daß $\overline{\lg P}$ mit wachsender Zeit abnimmt. Denn an keinem Punkte des Beweises wurde vorausgesetzt, daß Z' vor t'' liege. Wenn zur Zeit Z' eine inhomogene Verteilung vorgegeben wird und wir betrachten die Verteilung, die zur Zeit t'' herrscht, wo aber jetzt t'' **vor** t' liegen möge und wir nehmen bei Festhaltung von t' für t'' ein immer früheres und früheres Datum, so wird man auch in dieser Richtung im allgemeinen zu einer homogenen P-Verteilung kommen.

»The determining difference in such cases is that between a definite distribution at a definite time and the limit of a varying distribution, when the moment considered is carried either forward or backward indefinitely.«

Dazu die Fußnote: »Man könnte damit die kinematische Tatsache vergleichen, daß, wenn sich zwei Punkte mit konstanter Geschwindigkeit bewegen (mit der einzigen Ausnahme, daß ihre Relativgeschwindigkeit Null ist), daß dann ihre wechselseitige Entfernung zu jeder »definiten« Zeit kleiner ist als für $t = +\infty$ und $t = -\infty$.«

Ferner im Text: »Aber während die Unterscheidung von »früher« und »später« bei mathematischen Fiktionen ganz unwesentlich sein mag, ist dies durchaus anders mit den Geschehnissen der realen Welt.«

Die folgenden Bemerkungen stützen sich auf Begriffe, deren Erläuterung hier zu weit führen würde.

10. Wir glauben folgendermaßen resumieren zu können: Von $\overline{\lg P}$ gilt zwar nicht wie von $\overline{\lg \rho}$ die Aussage, daß es konstant bleiben müsse. Es ist aber keineswegs der Nachweis erbracht worden, daß es mit wachsender Zeit im allgemeinen abnimmt, d. h. daß die Inhomogeneität der Flüssigkeit (in P) mit wachsender Zeit abflacht.

Es erhebt sich dann die Frage: Läßt sich vielleicht diese Behauptung, die Gibbs zunächst unmittelbar unter Berufung auf die Anschauung aufstellt — etwa in engerem Umfang und unter einschränkenden Voraussetzungen über den Anfangszustand der Flüssigkeit — auf anderem Wege beweisen?

Jedenfalls ist dieses Theorem des Kapitels XII (ausgesprochen für einen Raum höherer Dimensionszahl) von Gibbs zur Grundlage für die Theorie der Entropievermehrung genommen worden, die er in der »Statistischen Mechanik« entwickelt. Alle folgenden Kapitel berufen sich darauf. $-\lg \overline{P}$ spielt die Rolle der Entropie. Solange das Theorem nicht bewiesen ist, solange fehlt der dort gegebenen mechanischen Theorie der irreversibeln Erscheinungen der Ausgangspunkt.