Physikalische Zeitschrift. 8. Jahrgang. No. 9. Seite 311—314.

Über zwei bekannte Einwände gegen das Boltzmannsche *H*-Theorem.

Von Paul u. Tatiana Ehrenfest.

§ 1. In der üblichen Formulierung besagt das *H*-Theorem: Wenn ein sich selbst überlassenes kinetisches Gasmodell im Laufe seiner Bewegung die Zustände

$$\ldots Z_1, Z_2 \ldots . Z_n \ldots \qquad (A)$$

zu den Zeiten $T_1, T_2, \ldots T_n \ldots$ durchläuft, so gelten für die konsekutiven Werte der Größe H die Ungleichungen:

$$\ldots . H_1 \geqq H_2 > H_3 \ldots . > H_n \ldots . \qquad (1)$$

Die Größe H verhalte sich wie die negativ genommene Entropie.

§ 2. Der Loschmidtsche Umkehreinwand.[1]) — Vorbemerkung: Für zwei Zustände Z_z und Z'_z mögen alle Moleküle 1. gleiche Lagen, 2. entgegengesetzt gleiche Geschwindigkeiten besitzen. Dann ist

$$H'_z = H_z \qquad (2)$$

Das kinetische Gasmodell ist ein konservativ mechanisches System. Ist es somit einer Bewegung fähig, die die Zustandsreihe (A) bringt, so ist es genau ebenso einer Bewegung

$$\ldots . Z'_n, Z'_{n-1} \ldots . . Z'_1 \ldots \qquad (B)$$

fähig. Bei dieser Bewegung ist wegen (2) und (1):

$$\ldots . H'_n \leqq H'_{n-1} \ldots . \leqq H'_1 \ldots . \qquad (3)$$

Zu je einer Bewegung des Modelles, bei der H von H_1 auf H_n abnimmt, läßt sich durch Umkehrung eine Bewegung angeben, für die H in genau umgekehrter Weise von H_n zu H_1 anwächst.

§ 3. Der Zermelosche Wiederkehreinwand.[2]) Herr Zermelo hat durch Heranziehung eines mechanischen Theorems von Poincaré bekanntlich gezeigt: Das übliche kinetische Modell eines vollständig und dauernd isolierten Gases verhält sich quasiperiodisch.

Die Bewegung des Modelles liefere von Z_1 bis Z_n die Zustandsfolge (A), bei der H von einem relativ hohen Wert H_1 auf einen kleineren Wert H_n absinkt. Es wird dann nach einer endlichen[3]) (wenn auch enorm langen) Zeit in der ungestört weiterlaufenden Bewegung eine Zustandsfolge

$$\ldots . (Z_1), (Z_2) \ldots . . (Z_n) \ldots \qquad (C)$$

vorkommen, die in allen Daten beliebig nahe mit (A) übereinstimmt. Es werden dann die H-Werte

$$\ldots . (H_1), (H_2) \ldots . (H_n) \ldots . \qquad (4)$$

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

$$(H_1) > H_n . \qquad (5)$$

Im Verlauf der Bewegung von Z_n bis (Z_1) hat also entgegen der obigen Formulierung des H-Theorems die Funktion H größere Werte angenommen. — Das quasiperiodische Verhalten des isolierten Gasmodells zeigt:

Das *H*-Theorem in obiger Formulierung kann nicht richtig sein.

§ 4. Boltzmanns Standpunkt gegenüber diesen beiden Einwänden.[1]) — Der Kalkül des H-Theorems stütze sich ausdrücklich auf gewisse Wahrscheinlichkeitsansätze. Die so gewonnenen Ungleichungen (1) sind dementsprechend in folgendem Sinn zu verstehen: Man fasse die Gesamtheit aller mechanisch möglichen Bewegungen des Modelles zusammen; jede Bewegung in ihrer unbegrenzten Erstreckung. — Man greife alle Bewegungsphasen P_A heraus, für die H den vom Minimum stark abweichenden Wert H_A besitzt. — Nun betrachte man die Zustandsfolgen, die an die P_A sich seitlich anschließen. Sie führen nach einem Zeitintervall τ, daß man beliebig groß wählen darf, aber mindestens so groß, daß es zahlreiche Zusammenstöße im Modell umfaßt, zu sehr verschiedenen Endwerten von H, die in ihrer Gesamtheit H_B heißen mögen. — Es sind drei Fälle möglich:

I. $H_B < H_A$, II. $H_B = H_A$, III. $H_B > H_A$.

A. Das *H*-Theorem beanspruchte niemals, zu behaupten, daß der Fall III unmöglich ist.

B. Wohl aber behauptet das *H*-Theorem: Ist H_A stark vom Minimalwert verschieden, so ist die relative Häufigkeit[2]) derjenigen P_A, die den Fall II und III liefern, verschwindend klein gegen die relative Häufigkeit solcher P_A, die zum Fall I führen.

C. Die dem *H*-Theorem zugrunde liegenden Wahrscheinlichkeitsansätze bestreiten durchaus nicht ein quasiperiodisches Verhalten des isolierten Modelles; vielmehr fordern sie geradezu[3]), daß in genügend langen Zeiten immer wieder H zu beträchtlichen Werten ansteigt; auch zu solchen, die höher liegen als der Anfangswert.

---

1) Loschmidt, Wien. Sitzungsber. II, **73**, 139, 1876. — Ferner Briefe von Culverwell, Burbury, Watson, Larmor, Bryan, Fitzgerald und Boltzmann in der „Nature" **51**, 31, 78, 152, 175, 221, 293, 319, 413, 1894/95.

2) Zermelo, Wied. Ann. **57**, 485, 1896; **59**, 793, 1896; diese Zeitschrift **1**, 317, 1900; Jahres-Ber. d. Math. Vereini- S. 232, 1906.

3) Bezüglich der Einschränkungen dieser Aussage verweisen wir auf die Zitate der vorigen Anmerkung.

1) Boltzmann, Gastheorie II, § 88, 89.

2) Da die P_A ein Kontinuum bilden, ist das Maß der relativen Häufigkeit nicht von Willkür frei. Doch herrscht in diesem Punkte volle Übereinstimmung zwischen Boltzmann und Zermelo.

3) Diese Behauptung Boltzmanns gab zu zahlreichen Mißverständnissen Anlaß. Wir müssen uns hier begnügen, auf die Erörterungen zu verweisen, die im § 6 auf die Gl. 6 folgen.

Die Zermelosche Untersuchung decke also nicht etwa einen Widerspruch zwischen den Gleichungen der Mechanik und den zwischengreifenden Wahrscheinlichkeitsansätzen des Boltzmannschen Kalküls auf.[1]) Vielmehr weise sie hier eine geradezu überraschende Übereinstimmung nach.

§ 5. Folgt man Boltzmann in dieser rückhaltslosen Anerkennung der Quasiperiodizität, so wird man zunächst nicht umhin können, mit Herrn Zermelo zu fragen: Ist es denn möglich, ohne inneren Widerspruch gleichzeitig die Behauptungen B und C aufrecht zu erhalten? — Man lasse also das Modell von einem Zustand P_A loslaufen, der in dem nächstfolgenden Zeitintervall τ tatsächlich zu einem kleineren H führen möge. Man verfolge die Bewegung unbegrenzt weiter; es wird die Kurve der Größe H immer wieder nach genügend langer Zeit zu dem Wert H_A und auch zu höheren ansteigen. — Man lege in der Höhe H_A eine horizontale Gerade. Sie trifft in der unbegrenzten H-Kurve alle die Punkte, für die das Modell im Lauf seiner Bewegung den ungewöhnlich hohen H-Wert H_A besitzt. Die Behauptung (B): Wenn wir von jedem dieser herausgeschnittenen Punkte um den Schritt τ nach rechts gehen, so treffen wir dort „in der Regel" auf einen tiefer liegenden Punkt der Kurve. Ebenso, wenn wir statt H_A irgendeinen anderen hohen Wert $H_{A'}$ ins Auge gefaßt hätten.

Herr Zermelo hat ausführlich die geometrischen Überlegungen dargelegt, die ihn zwingen, eine solche Behauptung abzulehnen. Es sei einfach unvorstellbar, wie eine solche Kurve von allen ihren höher gelegenen Punkten „in der Regel" abwärts führen solle.[2]) An dieser Stelle müssen wir uns begnügen, auf jene Ausführungen zu verweisen.

Es ist also sehr wohl zu beachten, daß nunmehr die Diskussion sich nur mehr mit dieser rein geometrischen Schwierigkeit zu beschäftigen hat und nicht mehr mit Mechanik. In dieser Reduktion auf ein rein geometrisches Bedenken liegt das besondere Gewicht dieses Angriffes auf den Boltzmannschen Kalkül — Es ist also durchaus erforderlich, klarzustellen, in welchem Sinn man die Behauptung über den Verlauf der H-Kurve gegen Herrn Zermelos geometrisches Bedenken aufrecht erhalten will.

§ 6. Dies gelingt nun in einfacher und natürlicher Weise, wenn man — wieder in Anlehnung an Boltzmann[1]) — genau diese selbe geometrische Schwierigkeit an einem sehr elementaren Beispiel der Wahrscheinlichkeitsrechnung verfolgt. — Es seien N-Kugeln (z. B. 100) fortlaufend numeriert über zwei Urnen verteilt Die Urne A enthalte P_0 (z. B. 90), die Urne B also $Q_0 = (N - P_0)$ Kugeln. Doch sei nicht bekannt, welche individuellen Kugeln in jeder Urne liegen. — Überdies befinden sich in einem Sack N-Lotteriezettel mit den Nummern $1 - N$. Nach je einer Zeiteinheit wird ein Zettel gezogen und zurückgelegt. — Jedesmal, wenn eine Nummer gezogen wird, hüpft die Kugel mit dieser Nummer aus der Urne, in der sie gerade liegt, in die andere Urne und bleibt dort so lange liegen, bis gelegentlich wieder ihre Nummer gezogen wird.

Es ist immer wahrscheinlicher, daß die jeweils aufgerufene Kugel in der volleren, als daß sie in der leereren Urne angetroffen wird. Solange also die Urne A noch viel voller ist als die Urne B, wird sich bei den folgenden Ziehungen in der Regel die Urne A in B entleeren und nur ausnahmsweise eine Kugel aus B erhalten.

Graphische Veranschaulichung: Auf der Abszissenachse werden die konsekutiven Ziehungszeiten äquidistant markiert. Über der z-ten Marke wird ein Punkt in der Höhe

$$\Delta_z = |P_z - Q_z|$$

aufgetragen. (P_z und Q_z Urneninhalte nach der $z$ten Ziehung, Δ_z = Absolutwert ihrer Differenz.) — Man erhält so eine diskrete Punktfolge. Jeder Punkt dieser Folge liegt immer um zwei Einheiten tiefer oder um zwei Einheiten höher als der nächst vorhergehende. Ein dritter Fall ist ausgeschlossen. Der erste Punkt $\Delta_0 = 80$ liegt verhältnismäßig hoch. Besitzt Δ_z einen noch höheren Wert, so wird man in der Regel Δ_{z+1} tiefer liegend finden. Die Wahrscheinlichkeit des Abwärts- zum Aufwärtsgehen verhält sich ja wie

$$\frac{N + \Delta_z}{2N} : \frac{N - \Delta_z}{2N}. \tag{6}$$

Die Δ-„Kurve" zeigt also zunächst eine entschiedene Tendenz, abwärts zu laufen, nur hin und wieder geht sie um einen oder mehrere Schritte wieder aufwärts. Erst wenn sie schon sehr weit heruntergegangen ist (die Urneninhalte sind nicht mehr stark verschieden), dann erst kommen solche „verkehrte" Ziehungen häufiger vor: die Abwärtsbewegung wird schwächer. — Die Wahrscheinlichkeit der Aufeinanderfolge solcher Züge, die wieder zu einem merklichen oder großen Δ führt, ist klein. Aber selbst für eine solche Ziehungsfolge, die alle N-Kugeln

1) Unsere Erörterung beschäftigt sich demgemäß nicht mit der enorm schwierigen Frage: Sind die rein mechanischen Grundannahmen und die verschiedenen Häufigkeitshypothesen (Wahrsch.-Ansätze) des Boltzmannschen Kalküls widerspruchsfrei? — Vielmehr beschränken sie sich auf die sehr wohl zu entscheidende Frage: Reichen jene beiden Einwände hin, um einen solchen Widerspruch nachzuweisen?

2) Siehe besonders Zermelo, Wied. Ann. **59**, 797, unten „Wie ich mir das aber vorstellen soll....."

1) Siehe Boltzmann, „Nature", S. 413 u. 581, 1894 (also vor Herrn Zermelos erster Publikation).

in einer Urne versammelt, ist die Wahrscheinlichkeit von Null verschieden. Durch genügend lange Fortsetzung der Ziehungen kann man also das Ausbleiben dieser hohen und höchsten „Buckel" beliebig unwahrscheinlich werden lassen. Die Ziehungen mögen so lange fortgesetzt werden, bis auch die maximale Höhe N viele Male vorgekommen ist. Diese Δ-„Kurve" wird dann überwiegend sehr nahe an Null verlaufen, sich nur selten merklich und außerordentlich selten stark erheben.

Eine horizontale Gerade in der Höhe 80 sammelt alle Punkte der Kurve, die für die nächstfolgende Ziehung die Urneninhalte 90, 10 bereitstellen. Man wird also wetten (9 zu 1), daß der auf irgendeinen solchen Punkt folgende Schritt von 80 auf 78 herunterführt. Und man würde dieses für jede beträchtliche Höhe der horizontalen Geraden behaupten.

Anderseits drängt sich unwillkürlich folgendes Bild auf: Wenn eine solche Gerade die „Kurve" 10,000mal in einem Punkt trifft, der auf dem rechten (abwärts gehenden) Abhang eines Buckels liegt, so muß sie die Kurve ebenso oft in einem Punkt treffen, der auf dem linken (aufsteigenden) Abhang eines Buckels ist. Denn, um aus einem Buckel rechts herausfahren zu können, muß sie immer erst links in den Buckel hineingefahren sein. Müßte man sich also nicht hüten, zu behaupten, daß die nächste Ziehung „in der Regel" abwärts führt?![1])

Offenbar verschwindet der scheinbare Widerspruch zwischen unmittelbarer Wahrscheinlichkeitsüberlegung und dieser geometrischen Überlegung, sobald man die außerordentliche Häufigkeit der Maxima (und zwar Spitzenmaxima!) in jeder höheren Höhe in Betracht zieht.

In der Höhe N gibt es offenbar nur Maxima; nämlich die Spitzen: $(N-2)-(N)-(N-2)$. In der Höhe $\Delta = 0$ gibt es nur Minima; nämlich die Spitzen: $2-0-2$. In jeder anderen Höhe gibt es vier Vorkommnisse:

$\alpha)\ (\Delta-2)-\Delta-(\Delta-2)$; $\beta)\ (\Delta-2)-(\Delta)-(\Delta+2)$; $\gamma)\ (\Delta+2)-\Delta-(\Delta-2)$; $\delta)\ (\Delta+2)-(\Delta)-(\Delta+2)$. Ihre relativen Häufigkeiten berechnen sich leicht zu:

$$\alpha:\beta:\gamma:\delta = \frac{N+\Delta}{N-\Delta} : 1 : 1 : \frac{N-\Delta}{N+\Delta} \qquad (7)$$

Das heißt: Die durchlaufenden Anstiege (β) und durchlaufenden Abstiege (γ) sind gleich selten. Für Δ nahe gleich N überragt weitaus die Häufigkeit der Maximaspitzen und verschwindet die Häufigkeit der Minimaspitzen. (Die Δ-Kurve geht „glatt" abwärts!)

Um sich noch deutlicher zu machen, wie man sich ein solches Verhalten der Δ-„Kurve" vorstellen soll, berechnet man leicht:

Die Häufigkeit des Vorkommens von Δ zu der von $\Delta+2$ verhält sich wie

$$Z(\Delta) : Z(\Delta+2) = N+(\Delta+2) : N-\Delta. \qquad (8)$$

Ist wieder Δ nahe gleich N, so dringt die Kurve vielmal seltener nach $\Delta+2$ vor als bis nach Δ, in bestem Einklang mit der Behauptung, daß sie in jeder höheren Höhe in der Regel ein Spitzenmaximum aufweist. ($N = 100$; $\Delta = 96$; $Z(96) : Z(98) = 198 : 4$.) Im Hinblick auf den Umkehreinwand ist noch die folgende Aussage hervorzuheben: Im Hinblick auf den Umkehreinwand ist noch die folgende Aussage hervorzuheben: In der unbegrenzt fortgesetzten Δ-Kurve ist der Schritt

$$(\Delta)-(\Delta-2)$$

a) genau so selten wie der Schritt

$$(\Delta-2)-(\Delta)$$

b) vielmal häufiger als der Schritt

$$(\Delta)-(\Delta+2)$$

[aus (16) und (18) zu berechnen.] — So wird a) dem Umkehreinwand Genüge tun und b) trotzdem die Tendenz zur Abnahme von H aufrechterhalten.

Zusammenfassend können wir sagen:

I. Die Δ-„Kurve" geht von jedem ihrer höher gelegenen Punkte in der Regel abwärts.

II. Diese Aussage gilt — und das klingt zunächst besonders paradox — ebensowohl, wenn man die fertige „Kurve" von links nach rechts, als wenn man sie von rechts nach links durchläuft.

Ganz analog, nur etwas weitläufiger, würden die Überlegungen verlaufen für eine Δ-Kurve, die immer den Gesamterfolg von n-konsekutiven Ziehungen, statt einer einzigen Ziehung darstellt.

Die hier vorgebrachten Aussagen werden weitaus weniger übersichtlich, wenn man unnötigerweise und zugleich willkürlich die diskrete Punktfolge durch einen zusammenhängenden stetigen Kurvenzug interpoliert. Während nämlich hier kein Zweifel darüber sein kann, daß sich unsere Aussagen über Wachstum auf Differenzenquotienten beziehen, erfordert diese

1) Vergl. damit: „Es versuchte dann Boltzmann das H-Theorem zu retten, indem er seiner H-Kurve nicht mehr einen wesentlich absteigenden, sondern einen im allgemeinen gleichförmigen Verlauf parallel zur Z-Achse zuschrieb, wobei die hin und wieder auftretenden „Buckel" um so seltener sein sollen, je größer sie sind. Mag hiermit auch dem Minimalwert von H entsprechend die überwiegende Wahrscheinlichkeit der Maxwellschen Verteilung plausibel gemacht werden, so kann ich doch in einem solchen nahezu symmetrischen Verlauf der Kurve eine wirkliche Analogie zur Irreversibilität der Naturvorgänge keineswegs erblicken und welchen Anspruch auf Allgemeingültigkeit dann die Ungleichung $\frac{dH}{dt} \leqq 0$ noch haben soll, ist mir unverständlich geblieben." (Zermelo in einem kürzlich erschienenen Referat über Gibbs, Mathem. Verein. Jahresber. **15**, 241, 1906.)

Bemerkung erst weitläufige Erörterungen, wenn man die Frage an Hand der stetigen, differenzierbaren Interpolationskurve durchspricht.

§ 7. Es erübrigt nur noch, zu zeigen, daß jeder kinetische Deutungsversuch des Entropiesatzes die H-Kurve als diskrete Punktfolge vom Typus der Δ-„Kurve" behandelt. — Die Definition der Größe H stützt sich auf den Begriff der Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle; also auf die Zahl der Moleküle in jedem Element des Geschwindigkeitsraumes. Dieses Eingreifen ganzer Zahlen bewirkt, daß der exakte Verlauf von H treppenförmig ist: H springt, so oft sich durch Wanderung oder Zusammenstoß irgendeine dieser ganzen Zahlen um mindestens eine Einheit ändert. Dazwischen verläuft H horizontal.

Aus dieser Treppenkurve greift der Kalkül aber ganz wesentlich nur eine diskrete Punktfolge heraus: das „Zeitdifferential dT" der kinetischen Theoreme umfaßt immer eine sehr große Zahl von Zusammenstößen im Gas. Auf die Differenzenquotienten[1]) dieser diskreten Punktfolge bezieht sich der Kalkül des H-Theorems und ebenso die anschließenden Behauptungen Boltzmanns über die Tendenz der H-„Kurven" von jedem höher gelegenen Punkt in der Regel abwärts zu gehen.

Dann aber dürfte ein bloßer Hinweis auf die Erörterungen über die Δ-„Kurve" genügen, um festzustellen:

Weder der Wiederkehreinwand, noch auch der Umkehreinwand sind hinreichend oder überhaupt irgendwie geeignet, die Boltzmannsche Behauptung zu widerlegen, daß der zeitliche Differenzenquotient von H für hohe Werte von H mit enormer Wahrscheinlichkeit negativ ist.[1])

1) Dies hat Boltzmann vielleicht nicht immer genügend hervorgehoben. In der Regel operiert er mit einer Terminologie, die einer stetigen, differenzierbaren Interpolationskurve entspricht. Man kann sich an solchen Stellen zunächst kaum der durchaus mißverständlichen Auffassung erwehren, als ob sich die obigen Aussagen auf die exakten **Differential**quotienten einer solchen stetigen differenzierbaren Interpolationskurve beziehen sollen. In dieser Auffassung wären allerdings die Aussagen B. u. C. (§ 4) offenbar in sich widerspruchsvoll. — Diese Terminologie verführt dann auch, „Maximum von H" mit „Horizontalverlauf von H" zu identifizieren (siehe Zitat in Anmerk. 1 zu § 5, S. 312), statt ohne weiteres Spitzenmaxima zu berücksichtigen. — Ebenso gibt diese Terminologie Anlaß, allgemein die Annahme der Gleichheit des vorderen und hinteren Differentialquotienten zu benutzen und daraus zu beweisen, daß die statistischen Grundannahmen nur die Aussage $\frac{dH}{dt} = 0$ liefern können. (Zermelo, diese Zeitschrift 1, 319, „Satz II", 1900), während man natürlich niemals Gleichheit der vorderen und hinteren Differenzenquotienten behaupten wird! — An einigen Stellen betont Boltzmann ausdrücklich, daß er seine Aussagen nicht auf die Differential-, sondern auf die Differenzenquotienten bezieht. (Siehe z. B. Math. Ann. **50**, 327, 1898.) Im übrigen ist es ja die einzige Auffassung, die im Hinblick auf den physikalischen Zweck der Untersuchung sinngemäß ist.

1) Es war unsere Absicht, diese eine Aussage von allen anderen damit zusammenhängenden Erörterungen zu isolieren. Deshalb lassen wir hier die Frage durchaus unberührt, inwieweit der Nachweis des H-Theorems etwa als lückenlos angesehen werden kann; welchen Sinn man im speziellen der Hypothese einer dauernden „molekularen Unordnung" geben soll. Welches begriffliche Verhältnis zwischen dem rechnerischen Ergebnis des H-Theoremkalküls und den Aussagen über die H-„Kurve" besteht u. a. — Auf diese Fragen werden wir in Kürze an anderer Stelle in zusammenhängender Besprechung der bezügl. Literatur zurückkommen. — Unsere Diskussion hat absichtlich die vielfach behandelte Frage vermieden: Welche Folgerungen knüpfen sich daran, daß Boltzmann und Zermelo übereinstimmen, es schließe das quasiperiodische Verhalten des Gasmodelles eine Abbildung des dogmatischen Entropiesatzes (ausnahmsloses Wachstum in der Entropie) am isolierten Gasmodell aus. — Unzweifelhaft bedeutet das Verfahren, durch das Herr Zermelo diese Tatsache nachwies, einen außerordentlichen Fortschritt in der kinetischen Behandlung der Thermodynamik.

(Eingegangen 10. März 1907.)