Kreisprozesses), so ergiebt sich das dynamische Gegenbild für die begrenzte Arbeitsfähigkeit der Wärme in umkehrbaren Prozessen unmittelbar.

Analogieen für das Wärmegleichgewicht, die auf der kinetischen Gastheorie beruhen, sind von *J. J. Thomson*[112]), sowie gemeinsam von *Boltzmann* und dem Ref.[113]) untersucht.

33. Nichtumkehrbare Erscheinungen. Diese aus der reinen Dynamik zu erklären ist unmöglich, denn die dynamischen Gleichungen stellen stets nur umkehrbare Bewegungen dar[114]). Widerstände nach Art der Reibung oder Viskosität in diese Gleichungen einzuführen, verbietet sich hier von selbst. Denn das Vorhandensein von solchen Widerständen setzt die Umwandlung von mechanischer Energie in Wärme voraus, während es doch umgekehrt die eigentliche Aufgabe der mechanischen Wärmetheorie ist, die Wärmeenergie auf Mechanik zurückzuführen. Andrerseits würde es dem ersten Hauptsatz widersprechen, die von den Widerständen verzehrte Arbeit als verlorene Arbeit anzusehen.

Es giebt zwei Wege, um diese Schwierigkeit zu überwinden:

1) Bekanntlich wird Wärme in ausgiebigem Maasse durch Strahlung fortgepflanzt; eine vollständige Wärmetheorie müsste also nicht nur die Dynamik der Moleküle, sondern auch die des umgebenden Äthers in Rechnung ziehen. Die Nichtumkehrbarkeit wird alsdann durch die Annahme eingeführt, dass Wellenbewegungen von dem Sitze der Gleichgewichtstörung ausstrahlen und nur teilweise dahin zurück konvergieren.

Wir verfolgen diesen Weg nicht, weil er in die Physik des Äthers gehört und in Art. 23 besprochen werden wird.

2) Die Einführung von *Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen*, die übrigens auch auf dem ersten Wege zu Hülfe genommen werden, eröffnet einen zweiten Ausweg aus diesen Schwierigkeiten. Wenn wir sagen, dass ein wärmerer Körper A mit einem kälteren B in Berührung gebracht wird, so meinen wir, dass durch künstliche Mittel zwei Gruppen von Molekülen A und B derart gekoppelt werden, dass die Verteilung der Energie zwischen ihnen merklich von der durchschnittlichen Verteilung abweicht. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass eine solche Abweichung bestehen bleibt, ist eine Grösse von solch ungeheurer Kleinheit, dass wir ruhig behaupten können: sie bleibt nicht bestehen,

---

112) *J. J. Thomson,* Applications of Dynamics, London 1888, p. 91.

113) *L. Boltzmann* und *G. H. Bryan,* Wien. Ber. 103, Abt. 2a (1894), p. 1125.

114) Diesen Punkt bespricht *H. Poincaré,* Paris, C. R. 108 (1889), p. 550.

oder: Temperaturdifferenzen müssen sich ausgleichen, die Energieverteilung strebt nach einem statistischen Gleichgewicht hin.

Die *Clausius-Szily*'sche Gleichung (168) führt sofort zu der Formel

$$\left(\int\right)\frac{dQ}{L} < 0,$$

wenn aus Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen gefolgert werden dürfte, dass bei den wirklichen Zustandsänderungen

$$[\Sigma m(\dot{x}\delta x + \dot{y}\delta y + \dot{z}\delta z]_t^{t+i} > 0;$$

in der That kann diese Annahme bis zu einem gewissen Grade durch die Betrachtung einfacher Beispiele gerechtfertigt werden, so durch das obige Bild eines Stromes von Partikeln, die zwischen zwei parallelen Wänden hin und her fliegen, falls eine der Wände mit endlicher Geschwindigkeit verrückt wird.

Allgemein wird man durch das Heranziehen der Wahrscheinlichkeit auf die Methoden der kinetischen Gastheorie geführt, wegen deren wir auf Art. V 9 verweisen. Wir wollen hier nur die *Boltzmann*schen[115]) Untersuchungen nennen, welche die Entropie eines Systems mit dem Wahrscheinlichkeitsindex der fraglichen Verteilung in Zusammenhang bringen und ein jüngst erschienenes Werk von *Gibbs*[116]), in dem nachgewiesen wird, dass eine „Mannigfaltigkeit" von dynamischen Systemen statistische Eigenschaften von der Art der Temperatur und Entropie besitzt und dass eine Koppelung von solchen Mannigfaltigkeiten zu nichtumkehrbaren Erscheinungen Anlass giebt.

Ref. hat im Jahre 1900 ein davon wesentlich verschiedenes Verfahren vorgeschlagen[117]), indem er den Begriff von *Energiebeschleunigungen* einführte. Bedenkt man, dass nach der dynamischen Theorie die Temperatur der kinetischen Energie der Moleküle proportional und mithin eine quadratische Funktion der Geschwindigkeitskoordinaten ist, so wird man zu der Vermutung geführt, dass beim Wärmegleichgewicht zwischen verschiedenen Körpern stets eine Bedingung für die Energie der Körper erfüllt sein müsse, die sich als Gleichheit zweier quadratischer Ausdrücke zwischen den Geschwindigkeitskoordinaten darstellt. Weiter wird, wenn die Gleichheit durch eine Ungleichheit ersetzt wird, die letztere den Sinn des Energieflusses bestimmen.

115) *L. Boltzmann,* Wien. Ber. 76^2 (1877), p. 373, 78^2 (1878), p. 7.

116) *J. W. Gibbs,* Elementary principles in statistical mechanics, New York 1902.

117) *G. H. Bryan*, Haarlem Arch. néerl. (2) 5 (Livre Jubilaire, dédié à *H. A. Lorentz*), Haag 1900, p. 279.

Wir betrachten ein System von Massen m in den Punkten (x, y, z) von den Geschwindigkeiten (u, v, w) mit der potentiellen Energie V. Die Bewegungsgleichung für die x-Richtung

$$m \frac{du}{dt} = m \frac{d^2 x}{dt^2} = - \frac{\partial V}{\partial x}$$

liefert

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{2} m u^2\right) = - u \frac{\partial V}{\partial x}.$$

Bei nochmaligem Differentiieren wird speciell für den Massenpunkt 1

$$(175)\quad \frac{d^2}{dt^2}\left(\frac{1}{2} m_1 u_1^2\right) = \frac{1}{m_1}\left(\frac{\partial V}{\partial x_1}\right)^2 - u_1 \sum \left(u \frac{\partial}{\partial x} + v \frac{\partial}{\partial y} + w \frac{\partial}{\partial z}\right) \frac{\partial V}{\partial x_1},$$

wobei sich die Summation über alle Massenpunkte 1, 2, ... n erstreckt.

Es möge nun die Wahrscheinlichkeit dafür eingeführt werden, dass die Koordinaten zwischen gegebenen Grenzen liegen; dieselbe sei dargestellt durch die Funktion $f(x_1, \dots z_n)\, dx_1, \dots dz_n$ und es sei $\varphi(u_1, \dots w_n)\, du_1, \dots dw_n$ die entsprechende Wahrscheinlichkeit für die Geschwindigkeiten. Multipliziert man die vorige Gleichung mit $f\varphi$ und integriert sie, so ergiebt sich, wenn eckige Klammern Mittelwerte bedeuten:

$$(176)\left\{\begin{aligned} \left[\frac{d^2}{dt^2}\left(\frac{1}{2} m_1 u_1^2\right)\right] &= \frac{1}{m_1}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial x_1}\right)^2\right] \\ &\quad - [u_1^2]\left[\frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2}\right] - [u_1 v_1]\left[\frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial y_1}\right] - [u_1 w_1]\left[\frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial z_1}\right] \\ &\quad - \sum_{r=2}^{r=n}\left\{[u_1 u_r]\left[\frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial x_r}\right] + [u_1 v_r]\left[\frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial y_r}\right] + [u_1 w_r]\left[\frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial z_r}\right]\right\}. \end{aligned}\right.$$

Befindet sich die Energieverteilung im statistischen Gleichgewicht, so müssen die durchschnittlichen „Energiebeschleunigungen“ d. h. die Glieder linkerhand Null sein. Weil aber die so entstehenden Gleichungen die Mittelwerte auch der Produkte der Geschwindigkeiten enthalten, so muss man ebenfalls die Ausdrücke für die zweiten Differentialquotienten oder die Beschleunigungen all dieser Geschwindigkeitsprodukte hinschreiben[118]). Bei der Untersuchung des Energiegleichgewichtes bringen wir also die Beschleunigungen der Quadrate und Produkte der Geschwindigkeiten zum Verschwinden, gerade so wie wir bei den Fragen des gewöhnlichen Gleichgewichtes die Beschleunigungen der Koordinaten zum Verschwinden bringen.

118) Bei der Untersuchung von Flüssigkeiten und isotropen Körpern können die Gleichungen aus Symmetrierücksichten erheblich vereinfacht werden, bei einem Krystall dagegen lässt sich a priori nicht behaupten, dass irgend eines von den Gliedern verschwinden müsste.

Bisher ist dies Verfahren nur auf wenige Beispiele angewandt und es bleibt späteren Untersuchungen vorbehalten zu prüfen, ob oder unter welchen Umständen die Gleichungen des Energiegleichgewichtes der Systeme oder der Paare von gekoppelten Systemen auf diejenigen einfachen Formen gebracht werden können, die in der Wärmelehre die Bedingung der *gleichmässigen* und der *gleichen Temperaturen* darstellen.

(Abgeschlossen im Januar 1903.)

Berichtigung.

Die in dem vorstehenden Artikel Bryan enthaltenen Hinweise auf den „folgenden Artikel“ (p. 115, 118, 130, 133) beziehen sich nicht auf den hier zunächst abgedruckten Artikel Hobson-Dießelhorst, sondern auf den Artikel Kamerlingh-Onnes, welcher erst später erscheinen kann.