

Werk

Titel: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

Jahr: 1903

Kollektion: Mathematica

Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

Werk Id: PPN360709532

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

LOG Id: LOG_0298

LOG Titel: B. Wärmegleichgewicht.

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain there Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

Druckkomponenten, welche auf die Seitenflächen wirken. Nach der Gastheorie entsteht diese Beschleunigung dadurch, dass der im Parallelepiped enthaltenen Gasmasse durch die von den Seitenflächen ein- und austretenden Moleküle Bewegungsmoment zugeführt wird. Der Druck, welcher auf die der YZ -Ebene parallele Seitenfläche des Parallelepipedes wirkt, muss also gleich dem in der Abszissenrichtung geschätzten Bewegungsmomente sein, welches die Moleküle in der Zeiteinheit durch diese Fläche hindurchtragen, wozu natürlich das entgegengesetzte Bewegungsmoment zu addieren ist, welches die austretenden Moleküle heraustragen.

*Maxwell*²¹⁾ bestimmt in seiner ersten gastheoretischen Abhandlung bei Berechnung des Gasdruckes die Anzahl der auf den Stempel treffenden Moleküle, indem er jedes, wie er es bei Berechnung der Gasreibung thut, daraufhin prüft, in welcher zum Stempel parallelen Schichte es zum letztenmale mit einem andern zusammengestossen ist.

Über die Berechnung des Gasdruckes aus dem *Clausius'schen* Satze vom Virial und in dem Falle, dass die Moleküle elastische Kugeln sind, deren Wirkungssphäre nicht gegen das Volumen des Gases verschwindet, werden wir in Nr. 29 sprechen.

B. Wärmegleichgewicht.

6. Begriff des Wärmegleichgewichtes. Wenn das Gefäss, welches das Gas umschliesst, absolut glatte elastische Wände und eine einfache geometrische Form, z. B. die eines Parallelepipedes hat, so werden unter entsprechenden Anfangsbedingungen allerdings Bewegungen der Moleküle möglich sein, welche ausserordentliche Regelmässigkeiten zeigen. Es können sich z. B. alle Moleküle in Geraden bewegen, welche einer Kante des parallelepipedischen Gefäßes parallel sind. Allein nach allen Erfahrungen, welche sich auf Ereignisse beziehen, deren Eintreffen durch das Zusammenwirken ausserordentlich vieler sich in der mannigfaltigsten Weise durchkreuzender Wirkungen bedingt sind, können wir erwarten, dass dies nur vereinzelte Ausnahmefälle sind.

Sobald die Gestalt des Gefäßes und der Anfangszustand der Moleküle keine einander angepassten Regelmässigkeiten zeigen und obendrein die Gefäßwände aus Molekülen bestehen, welche ebenfalls in Wärmebewegung begriffen sind, wird sich im Gase mit der Zeit ein Zustand herausbilden, welchen wir einen molekular ungeordneten

21) *Maxwell*, Scientific papers 1, p. 389; Phil. mag. (4) 19 (1860), p. 30.

nennen wollen und in welchem die verschiedensten Geschwindigkeiten und Geschwindigkeitsrichtungen in der regellosesten Weise unter den Molekülen verteilt sind.

Sei do ein Raumteil innerhalb des Gases, so wird man für die Anzahl der Moleküle, für welche der Schwerpunkt innerhalb do liegt und dessen Geschwindigkeitskomponenten zwischen den Grenzen

$$(9) \quad \begin{aligned} \xi &\text{ und } \xi + d\xi \\ \eta &\text{ und } \eta + d\eta \\ \zeta &\text{ und } \zeta + d\zeta \end{aligned}$$

liegen, einen Ausdruck von der Form

$$f(\xi, \eta, \zeta) d\xi d\eta d\zeta do$$

erhalten. Ist das Gas an allen Stellen innerhalb des Gefässes gleichbeschaffen, so wird die Funktion f dieselbe bleiben, wie immer der Raumteil do innerhalb des Gases gewählt werden mag. Ist jedoch das Gas an verschiedenen Stellen verschieden beschaffen, wie es z. B. eintreten muss, wenn die Schwere einen erheblichen Einfluss darauf ausübt, so kann die Funktion f verschieden ausfallen, wenn der Raumteil do an verschiedenen Stellen innerhalb des Gases gewählt wird. Man kann aber, wenn die Anzahl der Gasmoleküle genügend gross ist, noch immer an jeder Stelle des Gases einen Raum Ω von der Beschaffenheit konstruieren, dass er ausserordentlich viele Moleküle enthält, dessen Dimensionen aber noch immer sehr klein gegenüber den experimentell zugänglichen Längen sind, und von dem man annehmen kann, dass die Funktion f unverändert bleibt, wenn man den oben mit do bezeichneten Raumteil innerhalb des Raumes Ω beliebig wählt.

Nimmt man noch an, dass der Weg, den ein Molekül von einem Zusammenstosse bis zum nächsten zurücklegt, gross ist gegenüber der Distanz zweier Nachbarmoleküle, so werden die Verhältnisse an der Stelle, wo es das erstemal zum Zusammenstoss gelangte, vollkommen unabhängig sein von denen an der Stelle, wo es das nächstemal zum Zusammenstoss gelangt. Man kann daher die Anzahl der Zusammenstösse, welche im Gase innerhalb einer gegebenen Zeit in gegebener Weise stattfinden, mit genügender Annäherung nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung berechnen. Durch alle diese Umstände ist derjenige Zustand des Gases bestimmt, welchen wir einen molekularen ungeordneten nennen.

Sein Eintreten lässt sich aus den allgemeinen Bewegungsgleichungen der Mechanik nicht mit mathematischer Notwendigkeit beweisen, ja er lässt sich vielleicht nicht einmal scharf gegen andere

Zustände abgrenzen, in denen noch gewisse Regelmässigkeiten vorhanden sind, welche molekular geordnet sind. Dagegen sind die Versuche, zu zeigen, dass der definierte Zustand des Gleichgewichtes der lebendigen Kraft auf Widersprüche führe oder mit den Gesetzen der Mechanik unvereinbar sei, ebenfalls erfolglos geblieben.

Die Voraussetzung dieses Zustandes muss also vorläufig als eine Hypothese betrachtet werden, welche mathematisch einwandfrei ist, deren Zulässigkeit nach allen Erfahrungen über Anwendbarkeit der Wahrscheinlichkeitsrechnung sehr plausibel ist und deren praktische Brauchbarkeit durch die mannigfaltigen Übereinstimmungen des mit ihrer Hilfe konstruierten Bildes mit der Erfahrung bewiesen wird.

Nimmt man aber einmal an, dass ein Gas unter unveränderten äusseren Bedingungen während sehr langer Zeit in einem molekular ungeordneten Zustande bleibt, so lässt sich beweisen (vgl. Nr. 12 und 13), dass sich die Funktion f einer gewissen Form immer mehr nähern muss, welche sie dann unverändert beibehält. Den durch diese Form bedingten Zustand, der sich also gemäss den Wahrscheinlichkeitsgesetzen im Gase stationär erhält, nennt man den des Gleichgewichtes der lebendigen Kraft oder des Wärmegleichgewichtes.

7. Erster Beweis Maxwell's für sein Geschwindigkeitsverteilungsgesetz. Die Form dieser Funktion wurde zuerst von *Maxwell* bestimmt. Derselbe setzte bei seiner ersten Ableitung²²⁾ der Form dieser Funktion voraus, dass sich das Gas nach allen Richtungen im Raume vollkommen gleich verhält, dass daher für die Richtung der Geschwindigkeit eines Moleküles jede Richtung im Raume gleich wahrscheinlich ist. Diese Voraussetzung ist wohl unbedenklich, wenn der Einfluss der Schwere oder sonstiger äusserer Kräfte auf das Gas vernachlässigt werden kann. Berücksichtigt man jedoch den Einfluss der Schwere, so bedarf sie eines besonderen Beweises.

Maxwell nimmt hierzu noch die zweite Annahme, dass die Wahrscheinlichkeit, dass die x -Komponente der Geschwindigkeit eines Moleküles zwischen bestimmten Grenzen liegt, vollkommen unabhängig ist von der y - und z -Komponente der Geschwindigkeit desselben Moleküles. Letztere Annahme, von welcher später ausführlicher gesprochen werden soll, wollen wir die Annahme A nennen. Aus ihr folgt, dass sich der Ausdruck für die Anzahl der Moleküle, deren Schwerpunkte in den Richtungen der Koordinatenachsen Geschwindigkeitskomponenten haben, welche zwischen den in voriger Nummer mit (9) bezeichneten Grenzen liegen, in der Form darstellt

22) *Maxwell*, Phil. mag. (4) 19 (1860), p. 22; *Papers* 1, p. 380.

$$f(\xi)f(\eta)f(\zeta)d\xi d\eta d\zeta.$$

Da aber anderseits die Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Geschwindigkeit nur von deren Grösse, nicht von ihrer Richtung im Raume abhängen soll, so muss sich das Produkt $f(\xi)f(\eta)f(\zeta)$ für beliebige Werte von ξ, η, ζ auf eine Funktion von $\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$ reduzieren, woraus sofort folgt

$$f(\xi) = ae^{b\xi^2},$$

wobei a und b Konstanten sind. Die letztere muss einen negativen Wert haben, wenn sich die Anzahl der Moleküle als eine endliche ergeben soll.

Maxwell bemerkte jedoch selbst²³⁾, dass es nicht gerechtfertigt ist, a priori die besprochene Annahme zu machen, dass dieselbe vielmehr erst bewiesen werden kann, wenn sein Geschwindigkeitsverteilungsgesetz schon in anderer Weise abgeleitet worden ist, welche andere Ableitung in nächster Nummer besprochen werden wird. Dieselbe Bemerkung wurde nachher noch oft wiederholt²⁴⁾. Trotzdem ging dieser erste *Maxwell'sche* Beweis seiner ausserordentlichen Einfachheit wegen in sehr viele Lehrbücher und Darstellungen der Gastheorie über und wurde besonders auch von *Tait*²⁵⁾ wieder eingehend diskutiert. Ja *Bertrand* und *Poincaré*²⁶⁾ scheinen das *Maxwell'sche* Gesetz nur aus jenen Darstellungen gekannt zu haben, da sie dasselbe widerlegt zu haben glauben, indem sie unter Ignorierung seiner späteren Beweise wieder neuerdings auf den besprochenen schon von *Maxwell* selbst und nachher so oft erkannten Mangel seines ersten Beweises hinwiesen. Andere ebenfalls nicht ganz einwandfreie Beweise des *Maxwell'schen* Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes wurden von *Meyer*²⁷⁾ und *Buchanan*²⁸⁾ gegeben.

8. Zweiter Beweis Maxwell's für sein Geschwindigkeitsverteilungsgesetz. Der zweite Beweis²⁹⁾, den *Maxwell* für sein Geschwindigkeitsverteilungsgesetz durchführte, beruht auf der Annahme, dass die Wahrscheinlichkeit einer Geschwindigkeit v proportional zu $e^{-\frac{mv^2}{2kT}}$ ist, wobei m die Masse des Moleküls, k die Boltzmann'sche Konstante und T die Temperatur ist. Diese Annahme ist in der Theorie der Gase von *Boltzmann* und *Boltzmann* bestätigt worden.

23) *Maxwell*, Phil. mag. (4) 35 (1868), p. 145; Papers 2, p. 43; Phil. Trans. 157.

24) *Kirchhoff*, Wärmetheorie, 13. Vorles., § 6, p. 140; *Voigt*, Theor. Phys. 2, p. 801; *Boltzmann*, Ann. Phys. Chem. 53 (1895), p. 958.

25) *Tait*, Edinb. Trans. 33, p. 66 und 252; *Burbury*, Phil. mag. (5) 21, p. 481; *Boltzmann*, ebenda 23, p. 305; *Burnside*, Edinb. Trans. 33, p. 501.

26) *Bertrand*, Paris C. R. 122 (1896), p. 963, 1083, 1314; *Boltzmann*, Paris C. R. 122 (1896), p. 1173; *Bertrand*, Calcul des probabilités, p. 29—32; *Poincaré*, Calcul des probabilités, p. 21.

27) *O. E. Meyer*, Ann. Phys. Chem. 7 (1879), p. 317; 10 (1880), p. 296; Theorie der Gase, 1. Aufl. math. Anhang; *Boltzmann*, Ann. Phys. Chem. 8 (1879), p. 653; 11, p. 529.

28) *Buchanan*, Phil. mag. (5) 25 (1888), p. 165.

29) *Maxwell*, Papers 2, p. 44; Phil. mag. (4) 35 (1868), p. 186; *Boltzmann*, Gastheorie, p. 32.

digkeitsverteilungsgesetz liefert, bezieht sich in der Form, die ihm *Maxwell* giebt, auf den Fall, dass die Moleküle vollkommen elastische Kugeln oder materielle Punkte sind, welche eine Kraft auf einander ausüben, deren Richtung in ihre Verbindungslinie fällt und deren Grösse eine solche Funktion ihrer Entfernung ist, welche nur für sehr kleine Entfernungen erhebliche Werte annimmt.

Im Falle des Wärmegleichgewichtes eines homogenen Gases kann der Ausdruck für die auf die Volumeneinheit entfallende Zahl der Gasmoleküle, für welche die Komponenten der Geschwindigkeit in den drei Koordinatenrichtungen zwischen den Grenzen liegen, welche in Nr. 7 als die Grenzen (9) bezeichnet wurden, nach dem Gesagten in die Form gebracht werden:

$$(10) \quad f(\xi \eta \zeta) d\xi d\eta d\zeta.$$

Wir wollen nun die Anzahl $d\nu$ der Zusammenstösse berechnen, welche diese Moleküle während irgend einer Zeit δt mit solchen Molekülen erfahren, deren Zustand vor dem Zusammenstosse durch die folgenden zwei Bedingungen bestimmt ist: Die eine Bedingung soll der Bedingung (9) vollkommen analog lauten, nur dass sämtliche darin vorkommenden Grössen im allgemeinen irgend welche andere Werte haben, welche wir mit dem Index 1 bezeichnen wollen. Wir wollen diese erste Bedingung die Bedingung (11) nennen. Unsere zweite Bedingung, welche (11a) heissen möge, soll verlangen, dass die Länge der kürzesten Entfernung OO' der beiden Geraden, in denen sich die Centra der Moleküle vor dem Stosse bewegten, zwischen b und $b + db$ liegen und dass die Richtung der Geraden OO' mit einer bestimmten Richtung G einen Winkel bilde, welcher zwischen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ liegt. Als letztere Gerade kann man die Durchschnittslinie einer auf der Richtung der relativen Geschwindigkeit V der Moleküle vor dem Stosse senkrechten und einer beliebigen fixen Ebene wählen.

Da der Zustand des Gases unserer Annahme gemäss molekular ungeordnet ist, so kann die Anzahl $d\nu$ der Zusammenstösse, welche wir berechnen wollen, nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung gefunden werden. Wir ziehen durch den Mittelpunkt jedes der Moleküle, deren Anzahl durch die Formel (10) gegeben ist, eine Ebene senkrecht zu V , konstruieren in jeder dieser Ebenen den Kreisring, welcher von den dem Molekül konzentrischen Kreisen mit den Radien b und $b + db$ begrenzt ist. Aus jedem solchen Kreisring schneiden wir durch die beiden Radien, welche mit der Geraden G die Winkel ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ bilden, ein Flächenelement heraus und konstruieren über jedem solchen Flächenelemente ein rechtwinkliges

Parallelepiped von der Höhe $V\delta t$, also dem Volumen $b db d\epsilon V\delta t$. — Da die Anzahl dieser Parallelepipeda ebenfalls durch die Formel (10) gegeben ist, so erhalten wir das gesamte Volumen aller dieser Parallelepipeda, indem wir das Volumen eines derselben mit dem Ausdrucke (10) multiplizieren. Die Anzahl der Moleküle, welche sich in einem dieser Parallelepipeda zu Anfang der Zeit δt befinden und für welche die Geschwindigkeitskomponenten innerhalb der Grenzen (11) liegen, wird nach den Wahrscheinlichkeitsgesetzen gefunden, indem man dieses Produkt noch mit $f(\xi_1, \eta_1, \zeta_1) d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1$ multipliziert, und man sieht leicht, dass alle diese Moleküle während der Zeit δt an einem Molekül, dessen Geschwindigkeitskomponenten zwischen den Grenzen (9) liegen, so vorübergehen würden, dass dabei zugleich b und ϵ zwischen den Grenzen b und $b + db$ und ϵ und $\epsilon + d\epsilon$ liegen, wenn zwischen den Molekülen keine Wechselwirkung stattfinden würde, d. h. dass alle diese Moleküle zugleich unserer Bedingung (11a) genügen.

Nun ist die Anzahl der so berechneten Vorübergänge gleich der früher mit $d\nu$ bezeichneten Zahl der Zusammenstöße und man hat

$$(12) \quad d\nu = f(\xi \eta \zeta) f(\xi_1 \eta_1 \zeta_1) V b d\xi d\eta d\zeta d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1 db d\epsilon \delta t.$$

Für alle diese Zusammenstöße sollen nun die Geschwindigkeitskomponenten der beiden Moleküle nach dem Stosse zwischen den Grenzen

$$(13) \quad \begin{aligned} \xi_2 &\text{ und } \xi_2 + d\xi_2 \\ \eta_2 &\text{ und } \eta_2 + d\eta_2 \\ \zeta_2 &\text{ und } \zeta_2 + d\zeta_2 \end{aligned}$$

und

$$(14) \quad \begin{aligned} \xi_3 &\text{ und } \xi_3 + d\xi_3 \\ \eta_3 &\text{ und } \eta_3 + d\eta_3 \\ \zeta_3 &\text{ und } \zeta_3 + d\zeta_3 \end{aligned}$$

liegen. Dann ist die Zahl der Zusammenstöße, welche in der Volumeneinheit des Gases während der Zeit δt umgekehrt so erfolgen, dass vor denselben die Geschwindigkeitskomponenten der beiden stossenden Moleküle zwischen den Grenzen (13) und (14) liegen, während b und ϵ , deren Werte durch die Zusammenstöße so wenig wie der von V verändert werden, zwischen denselben Grenzen liegen,

$$(15) \quad d\nu_1 = f(\xi_2 \eta_2 \zeta_2) f(\xi_3 \eta_3 \zeta_3) V b d\xi_2 d\eta_2 d\zeta_2 d\xi_3 d\eta_3 d\zeta_3 db d\epsilon \delta t.$$

Für die letzteren Zusammenstöße liegen aber umgekehrt die Geschwindigkeitskomponenten der beiden stossenden Moleküle nach dem Stosse zwischen den Grenzen (9) und (11), und man sieht sofort, dass die Zustandsverteilung durch die Zusammenstöße nicht verändert wird,

wenn für alle möglichen Zusammenstöße $d\nu = d\nu_1$ ist. Nun ist aber, wie wir sogleich in Nr. 10 sehen werden, stets

$$(16) \quad d\xi d\eta d\xi d\xi_1 d\eta_1 d\xi_1 = d\xi_2 d\eta_2 d\xi_2 d\xi_3 d\eta_3 d\xi_3,$$

daher ist die Gleichung $d\nu = d\nu_1$ erfüllt, wenn man für alle möglichen Werte der Variablen hat

$$(17) \quad f(\xi \eta \xi) f(\xi_1 \eta_1 \xi_1) = f(\xi_2 \eta_2 \xi_2) f(\xi_3 \eta_3 \xi_3).$$

Hieraus folgt, wenn, wie wir bisher vorausgesetzt haben, alle Moleküle gleichartig sind, mit Rücksicht darauf, dass die Energie beim elastischen Stoss erhalten bleibt und dass die Funktion f nur von der Verbindung $\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$ abhängen kann,

$$(18) \quad f(\xi, \eta, \zeta) = A e^{-\frac{1}{\alpha^2}(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)},$$

welche Gleichung das *Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz* ausdrückt. Ist n die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit, so erhält man durch Integration über alle Werte von ξ, η, ζ , $A = \frac{n}{\alpha^3 \sqrt{\pi^3}}$.

Aus Formel (18) kann nun allerdings die Richtigkeit der in Nr. 8 mit A bezeichneten Annahme *Maxwell's* bewiesen werden, nicht aber darf dieselbe zur Ableitung der Form des Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes benutzt werden.

9. Bemerkungen zu Nr. 8. Ist das Gas ein Gemisch mehrerer einfacher Gase, so gilt für die Zusammenstöße zweier verschiedenartiger Moleküle eine der Gleichung (17) vollkommen analoge Gleichung, nur dass in derselben die beiden Funktionen f , die sich auf verschiedene Gase beziehen, von einander verschieden sein können. Man sieht sofort, dass dieselbe erfüllt ist, wenn jede dieser Funktionen die Form (18) hat und die Werte der Konstanten α^2 sich verkehrt wie die Massen eines Moleküls des betreffenden Gases verhalten. Daraus beweist man leicht, dass die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung eines Moleküls für alle Gasarten denselben Wert hat, wodurch eine der zur Erklärung des *Avogadro'schen* und *Dalton'schen* Gesetzes erforderlichen Voraussetzungen (vgl. Nr. 4) gas theoretisch begründet ist.

Dass in einem Gemische verschiedenartiger Gasmoleküle durch die Zusammenstöße Gleichheit der mittleren lebendigen Kraft aller Moleküle bewirkt wird, wurde schon in einer früheren Abhandlung³⁰⁾ *Maxwell's* und später von *Stefan*³¹⁾ und *Tait*³²⁾ bewiesen. Letzterer

30) *Maxwell*, Papers 1, p. 383; *Phil. mag.* (4) 19 (1860), p. 25.

31) *Stefan*, *Wien. Ber.* (2) 65 (1872), p. 354.

32) *Tait*, *Edinb. Trans.* 33 (1886), p. 79; *Edinb. Proc.* 13, p. 21.

sowie auch *Natanson*³³⁾ berechneten auch die Geschwindigkeit, mit welcher der Ausgleich der lebendigen Kraft vor sich geht. Erwähnt sei noch eine allerdings einen Spezialfall behandelnde Arbeit *Rayleigh's*³⁴⁾. Auch *Waterston*³⁵⁾ hat diesen Satz in einer schon 1845 überreichten, aber erst 47 Jahre später abgedruckten Abhandlung erwähnt, wenn auch nicht zureichend begründet. Letztere Abhandlung enthält noch vieles Interessante, so eine gastheoretische Ableitung der Schallgeschwindigkeit, des Gasdruckes auf eine bewegte Wand u. s. w.

Aus dem bisher Entwickelten folgt bloss, dass die *Maxwell'sche* Geschwindigkeitsverteilung, wenn sie unter den Gasmolekülen besteht durch die Zusammenstösse den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit gemäss nicht geändert wird. *Maxwell*³⁶⁾ hat auch schon eine Schlussweise angedeutet, aus welcher hervorgeht, dass sie die einzige ist, welche diese Bedingung erfüllen kann. Dieselbe wurde weiter ausgearbeitet durch *Planck*³⁷⁾ und *Boltzmann*³⁸⁾ und läuft darauf hinaus, dass eine Geschwindigkeitsverteilung, welche dem Wärmegleichgewicht entspricht, sich den Wahrscheinlichkeitsgesetzen gemäss durch sehr lange Zeit erhalten muss. Kehrt man am Ende dieser Zeit die Richtungen der Geschwindigkeiten aller Moleküle um, ohne deren Grösse zu ändern, so muss sie daher wieder in eine dem Wärmegleichgewichte entsprechende übergehen. Dabei treten aber an Stelle der Moleküle, für welche die Variablen zwischen den Grenzen (9) und (11) liegen, diejenigen für welche sie zwischen den Grenzen (13) und (14) liegen und umgekehrt, was dann direkt zur Gleichung (17) führt.

Der gesamte soeben dargestellte *Maxwell'sche* Beweis für dessen Geschwindigkeitsverteilungsgesetz wurde in etwas anderer Weise dargestellt von *Kirchhoff*³⁹⁾.

10. Der Satz bezüglich der gastheoretischen Funktionaldeterminante. Der Beweis der Gleichung (16), welche auch so geschrieben werden kann

$$\Sigma \pm \frac{\partial \xi_2}{\partial \xi} \frac{\partial \eta_2}{\partial \eta} \frac{\partial \xi_2}{\partial \xi} \frac{\partial \xi_3}{\partial \xi_1} \frac{\partial \eta_3}{\partial \eta_1} \frac{\partial \xi_3}{\partial \xi_1} = 1,$$

33) *Natanson*, Ann. Phys. Chem. 34 (1888), p. 970.

34) *Rayleigh*, Phil. mag. (5) 32 (1891), p. 424.

35) *Waterston*, London Phil. Trans. 183 (1892), p. 1—81.

36) *Maxwell*, Papers 2, p. 45; Phil. mag. (4) 35 (1868), p. 187.

37) *Planck*, Münch. Ber. 24, Nov. 1894.

38) *Boltzmann*, Ann. Phys. Chem. 55 (1895), p. 223; *Gastheorie* 1, p. 44.

39) *Kirchhoff*, Vorles. über Wärmetheorie, 14. Vorles.; vgl. auch *Boltzmann*, Ann. Phys. Chem. 53 (1894), p. 955; 55 (1895), p. 223; *Planck*, Münch. Ber. 24, Nov. 1894.

$(\xi_2 \eta_2 \dots \xi_3$ als Funktionen von $\xi \eta \dots \xi_1$ und den früher gebrauchten Variablen b und ε gedacht), wurde von *Maxwell* selbst nur flüchtig angedeutet. Ein ausführlicher Beweis dieser Gleichung, sowie anderer, welche teils spezielle Fälle derselben, teils allgemeiner sind, wurde zuerst von *Boltzmann*⁴⁰⁾ erbracht. Die Gleichung selbst erwies sich als spezieller Fall eines von *Liouville* aufgestellten Prinzipes⁴¹⁾.

Dieselbe wurde später in ziemlich umständlicher Weise von *Stankewitsch*⁴²⁾ bewiesen. Am einfachsten und klarsten jedoch von *H. A. Lorentz*⁴³⁾.

Letzterer belässt in dem Differentialausdrucke $d\xi d\eta d\xi d\xi_1 d\eta_1 d\xi_1$ zunächst die drei ersten Variablen, führt aber statt der drei letzten die Komponenten u, v, w des gemeinsamen Schwerpunktes der Moleküle in den drei Koordinatenrichtungen ein. Sind m_1 und m_2 die Massen der möglicherweise verschiedenenartigen Moleküle, so verwandelt sich hier zunächst der Differentialausdruck in

$$\left(\frac{m_1 + m_2}{m_2}\right)^3 d\xi d\eta d\xi du dv dw.$$

In dem letzteren Differentialausdruck werden nun statt ξ, η, ζ die Geschwindigkeitskomponenten ξ_2, η_2, ζ_2 desselben Moleküles nach dem Stosse eingeführt, u, v, w aber belassen. Man sieht unmittelbar aus der geometrischen Konstruktion, durch welche die Geschwindigkeitskomponenten vor und nach dem Stosse, sowie die des Schwerpunktes dargestellt werden, dass dann

$$d\xi d\eta d\xi = d\xi_2 d\eta_2 d\xi_2$$

ist. Hierauf wird bei konstantem ξ_2, η_2, ζ_2 an Stelle von u, v, w wieder ξ_3, η_3, ζ_3 eingeführt, was liefert

$$du dv dw = \left(\frac{m_2}{m_1 + m_2}\right)^3 d\xi_3 d\eta_3 d\xi_3,$$

womit die Gleichung (16) erwiesen ist. Diese Gleichung ist übrigens nur ein ganz spezieller Fall der viel allgemeineren, welche wir in Nr. 28 kennen lernen werden.

11. Das *H*-Theorem. Es soll nun untersucht werden, unter welchen Annahmen sich beweisen lässt, dass der Zustand des Gases sich dem von *Maxwell* angegebenen Zustand des Wärmegleichgewichtes nähern und in diesem sehr lange verharren muss.

40) *Boltzmann*, Wien. Ber. (2) 58 (1868), p. 517.

41) *Kirchhoff*, Vorles. über mathem. Phys.: Theorie der Wärme, p. 144.

42) *Stankewitsch*, Ann. Phys. Chem. 29 (1886), p. 153.

43) *H. A. Lorentz*, Wien. Ber. (2) 95 (1887), p. 115.

Die allgemeinste Aufgabe, welche man sich da stellen könnte, wäre folgende: Es herrsche in einem Gase anfangs nicht die *Maxwell'sche* Zustandsverteilung, sondern es habe zu Anfang jedes Molekül eine gegebene Lage Geschwindigkeit und Bewegungsrichtung. Es soll nun der ganze zeitliche Verlauf der allmählichen Zustandsveränderungen berechnet werden. In dieser Allgemeinheit lässt sich nun die Aufgabe freilich nicht in übersichtlicher Weise mathematisch lösen; man muss vielmehr, um zu verwendbaren Formeln zu gelangen, voraussetzen, dass der Anfangszustand des Gases molekular ungeordnet ist und es auch im Verlaufe der Zeit bleibt. Das Gesamtvolumen des Gases lässt sich also in Volumenelemente zerlegen, welche noch ausserordentlich viele Moleküle enthalten, aber doch noch sehr klein sind gegenüber den sichtbaren Räumen, mit denen wir es während der Beobachtung zu thun haben. In jedem Volumenelemente sind ferner Moleküle mit allen möglichen Geschwindigkeiten und Bewegungsrichtungen unter einander gemischt, so dass der Anfangszustand des Gases, sowie auch jeder folgende genügend definiert ist, wenn man den Wert einer Funktion $f(xyz\xi\eta\xi t)$ für die betreffende Zeit und alle möglichen Werte der übrigen Variablen kennt. Das Produkt dieser Funktion in den Differentialausdruck $dx dy dz d\xi d\eta d\xi$ stellt dabei die Anzahl der Moleküle dar, deren Mittelpunkte zur Zeit t in dem Volumenelemente liegen, welches alle Punkte umfasst, deren Koordinaten zwischen den Grenzen

$$(19) \quad x \text{ und } x + dx, \quad y \text{ und } y + dy, \quad z \text{ und } z + dz$$

eingeschlossen sind und für welche gleichzeitig die Komponenten der Geschwindigkeit in den Koordinatenrichtungen zwischen den Grenzen

$$(20) \quad \xi \text{ und } \xi + d\xi, \quad \eta \text{ und } \eta + d\eta, \quad \zeta \text{ und } \zeta + d\xi$$

liegen.

Die Verhältnisse an der Stelle, wo ein Molekül zum Zusammenstosse gelangt ist, sind ausserdem unabhängig von denen an der Stelle, wo es das nächstmal zusammensetzt, so dass die Häufigkeit der Zusammenstösse von irgend einer Beschaffenheit nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung bestimmt werden kann⁴⁴⁾.

44) Diese Voraussetzung der Ungeordnetheit der Bewegung wird teilweise aufgegeben von *Burbury*, dessen zitiertes Buch, sowie *Phil. mag.* (5) 50 (1900), p. 584; (6) 2 (1901), p. 403; 7 (1904), p. 467; *Ann. Phys.* 3 (1900), p. 355. Vgl. auch *Zemlen Gyöző*, *Ann. Phys.* 2 (1900), p. 404; 3 (1900), p. 761. Mathematisch durchgearbeitet wird der Begriff der Ungeordnetheit der Bewegung von *Jeans*, *Phil. mag.* (6) 5 (1903), p. 597; *Quart. journ. of pure and appl. math.* 1904, n. 139;

Die Gasmoleküle können dabei als elastische Kugeln oder als Kraftzentra betrachtet werden, zwischen denen Zentralkräfte wirken. Äussere Kräfte wie die Schwere sollen nicht von der Betrachtung ausgeschlossen werden, ihre Grösse und Richtung soll sich jedoch von Volumelement zu Volumelement kontinuierlich ändern, und es seien X, Y, Z die Komponenten der beschleunigenden (auf die Masseneinheit des Gases wirkenden) äusseren Kraft an der Stelle mit den Koordinaten x, y, z .

Dann reduziert sich das Problem, die Zustandsänderung des Gases zu finden, auf die Aufgabe, die zeitliche Veränderung der oben eingeführten Funktion f zu finden. Dieselbe wird hervorgerufen erstens dadurch, dass die Moleküle vermöge ihrer Bewegung aus einem Volumenelemente in das andere wandern; zweitens dadurch, dass durch die äusseren Kräfte ihre Geschwindigkeitskomponenten verändert werden; drittens durch die Zusammenstösse der Moleküle. Fasst man alle diese Änderungen zusammen, so erhält man für die Funktion f die folgende Differentialgleichung:

$$(21) \quad \frac{\partial f}{\partial t} + \xi \frac{\partial f}{\partial x} + \eta \frac{\partial f}{\partial y} + \zeta \frac{\partial f}{\partial z} + X \frac{\partial f}{\partial \xi} + Y \frac{\partial f}{\partial \eta} + Z \frac{\partial f}{\partial \zeta} = \int (f_2 f_3 - f f_1) V b d\xi_1 d\eta_1 d\zeta_1 db d\varepsilon.$$

Die Bedeutung der Buchstaben ist hier dieselbe wie in Nr. 9. f, f_1, f_2, f_3 sind Abkürzungen für

$$f(xyz\xi\eta\zeta t), \quad f(xyz\xi_1\eta_1\zeta_1 t) \quad \text{u. s. w.}$$

Die Integration erstreckt sich auf alle Werte von ξ_1, η_1, ζ_1 , zwischen $-\infty$ und $+\infty$, auf alle Werte $0 > \varepsilon > 2\pi$ und alle diejenigen Werte von b , welche kleiner als der Radius der molekularen Wirkungssphäre sind.

Ist ein Gemisch mehrerer Gase gegeben, so gilt für jedes einzelne Gas eine analoge Gleichung, nur dass noch andere dem letzten Gliede gleichgebaute auftreten, welche die Veränderung von f durch die Zusammenstösse mit den Molekülen anderer Art darstellen. Das Resultat, welches man erhält, wenn man diese Gleichung mit dem Produkte von $d\xi d\eta d\zeta$ und einer beliebigen Funktion von ξ, η, ζ multipliziert und über alle ξ, η, ζ integriert, hat schon *Maxwell*⁴⁵⁾ gegeben, die Gleichung selbst findet sich zuerst bei *Boltzmann*⁴⁶⁾. Will man bloss

Pannekoek, Proc. Amst. Ak. 6 (1903), p. 42; Versl. (1903), p. 63; *Liénard*, Journ. d. phys. (4) 2 (1903), p. 677.

45) *Maxwell*, Papers 2, p. 56; Phil. mag. (4) 35 (1868), p. 197.

46) *Boltzmann*, Wien. Ber. (2) 66 (1872), p. 324.

das *Maxwell*'sche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz beweisen, so kann man sie natürlich dadurch vereinfachen, dass man die äusseren Kräfte weglässt und f von x, y, z unabhängig annimmt.

Aus der Gleichung (21) lässt sich der Beweis liefern, dass die Grösse

$$(22) \quad H = \int f \log f \, dx \, dy \, dz \, d\xi \, d\eta \, d\xi$$

durch die fortschreitende Bewegung der Moleküle und durch die äusseren Kräfte gar nicht geändert wird, sobald die Gestalt des das Gas umschliessenden Gefäßes unverändert bleibt. \log bedeutet den natürlichen Logarithmus, die Integration ist so wie in dem letzten Gliede der Formel (21) über alle möglichen Werte der Variablen zu erstrecken. Hat man es mit einem Gasgemische zu thun, so tritt an die Stelle der durch Gleichung (22) gegebenen Grösse H eine Summe gleichgebauter, auf jede einzelne Gasart sich beziehender Glieder. Bezuglich der Veränderung, welche H durch die Bewegung der Gefäßwände erleidet, vgl. *Boltzmann*, Gastheorie 1, p. 126.

Die Veränderung der Grösse H infolge der Zusammenstösse der Moleküle stellt bei unveränderlichen Gefässwänden überhaupt die gesamte Veränderung dieser Grösse dar. Man findet für dieselbe mit Hilfe der Gleichung (21) zunächst den Ausdruck

$$\frac{dH}{dt} = \int \log f (f_2 f_3 - f f_1) V b \, do \, d\omega \, d\omega_1 \, db \, d\varepsilon.$$

Hierbei wurde zur Abkürzung do , $d\omega$ und $d\omega_1$ für $dx \, dy \, dz$, $d\xi \, d\eta \, d\xi$ und $d\xi_1 \, d\eta_1 \, d\xi_1$ geschrieben. Die Integration ist wieder über alle möglichen Werte der Variablen zu erstrecken. Vertauscht man einmal die Rollen der beiden zusammenstossenden Moleküle, dann in beiden Fällen den Beginn und das Ende des Zusammenstosses, so kann man unter Benutzung des in voriger Nummer entwickelten Funktionaldeterminantensatzes der Gastheorie diesen Ausdruck in drei andere transformieren, welche sich nur dadurch vom ursprünglichen unterscheiden, dass an Stelle von $\log f$ tritt $\log f_1$ respektive $-\log f_2$ oder $-\log f_3$. Setzt man $\frac{dH_1}{dt}$ gleich dem arithmetischen Mittel dieser vier gleichen Ausdrücke, so folgt

$$\frac{dH}{dt} = \frac{1}{4} \int [\log (f f_1) - \log (f_2 f_3)] \cdot (f_2 f_3 - f f_1) V b \, do \, d\omega \, d\omega_1 \, db \, d\varepsilon.$$

Da dieser Ausdruck wesentlich negativ ist, so kann die Grösse H nur abnehmen, und da sie nicht $-\infty$ werden kann, so muss sie sich einem Minimumwerte nähern, für welchen für alle möglichen Zusammenstösse

$$(23) \quad ff_1 = f_2 f_3$$

sein muss, wozu für ein Gasgemisch noch analoge Gleichungen für die Zusammenstöße verschiedener Moleküle treten. Dieser Minimumwert von H entspricht dem Wärmegleichgewicht. Das H -Theorem wird entwickelt von *Boltzmann*⁴⁷⁾ und *Lorentz*⁴⁸⁾.

12. Konsequenzen des H -Theorems. Aus der Gleichung (23) folgt unmittelbar das *Maxwell*'sche Geschwindigkeitsverteilungsgesetz und für ein Gasgemisch die Gleichheit der mittleren lebendigen Kraft der Moleküle je zweier Gasarten.

Sobald äussere Kräfte wirken, folgt zudem aus der Gleichung (21), in welcher für den Fall des Wärmegleichgewichtes $\frac{\partial f}{\partial t} = 0$ wird und welche für alle möglichen Werte von ξ, η, ζ erfüllt sein muss, dass die Dichte in jedem Volumelement denjenigen Wert annimmt, welcher den gewöhnlichen aerostatischen Gleichungen entspricht (für ein schweres Gas der Formel für das barometrische Höhenmessen), und dass sich bei einem Gasgemische jedes Gas unabhängig vom andern verteilt. In jedem Volumelement aber ist unabhängig von den äusseren Kräften jede Bewegungsrichtung eines Moleküles gleich wahrscheinlich, und es herrscht die *Maxwell*'sche Geschwindigkeitsverteilung, wobei die mittlere lebendige Kraft eines Moleküles (die Temperatur) an allen Stellen des Gases und für alle Moleküle gleich ist. In einem speziellen Falle wurde dies schon von *Maxwell*⁴⁹⁾ nachgewiesen. Über die Berechnung des Wärmegleichgewichtes in einem schweren Gase vom Standpunkte der kinetischen Gastheorie ist eine ausgebreitete Litteratur vorhanden⁵⁰⁾.

Die Sätze über das Wärmegleichgewicht von Gasen hat *Bryan*⁵¹⁾ benutzt, um den gastheoretischen Beweis des *Avogadro*'schen Gesetzes zu vervollständigen. Er denkt sich zwei ebene Wände *A* und *B*. Zwischen beiden befindet sich ein Gemisch zweier Gase. *B* übt auf

47) *Boltzmann*, Wien. Ber. (2) 66 (1872), p. 296; *Gastheorie* 1, p. 124.

48) *Lorentz*, Wien. Ber. (2) 95 (1887), p. 127; Amsterd. Versl. 5 (1896), p. 252.

49) *Maxwell*, Papers 2, p. 75; *Phil. mag.* (4) 35 (1868), p. 215.

50) *Loschmidt*, Wien. Ber. 73 (1876), p. 128 und 136; 75 (1877), p. 287; 76 (1878), p. 209; *Robida*, Zeitschr. Math. Phys. 1864, p. 218; *Clausius*, Zeitschr. Math. Phys. 1864, p. 376; *Guthrie*, Nature 8 (1873), p. 67, 486; *Hansemann*, Ann. Phys. Chem. Suppl. 6 (1874), p. 417; *Murphy*, Nature 12, p. 26; *Houlevigue*, Journ. de phys. (3) 4 (1895), p. 130; *Ritter*, Zahlreiche Monographien und Abhandl. in Ann. Phys. Chem. speziell über die Atmosphären der Himmelskörper; *F. M. Exner*, Ann. Phys. 7 (1902), p. 683.

51) *Bryan*, Wien. Ber. (2) 103, p. 1127.

die Moleküle des einen und A auf die Moleküle des anderen Gases eine bei unendlicher Annäherung unendlich gross werdende Abstossung aus, so dass rechts von B nur Moleküle der zweiten und links von A nur solche der ersten Gasart vorhanden sein können, während B für die Moleküle der zweiten und A für die der ersten Gasart permeabel ist. Die Schicht zwischen A und B ist dann ein mechanisches Bild einer zwei Gase trennenden wärmeleitenden Wand, für welche die Gleichheit der mittleren lebendigen Kraft beider Molekülgattungen aus den gastheoretischen Sätzen bewiesen werden kann.

13. Die Entropie. Berechnet man den Ausdruck H für ein im Wärmegleichgewicht befindliches einfaches oder zusammengesetztes Gas, so findet man, abgesehen von einem konstanten negativen Faktor und einem konstanten Addenden, einen Ausdruck, welcher mit der Grösse identisch ist, die man in der Wärmetheorie als die Entropie des betreffenden Gases bezeichnet. Der Satz also, dass durch alle Naturvorgänge die Entropie eines abgeschlossenen Systems nur zunehmen kann, ist vom gastheoretischen Standpunkte aus identisch mit dem Satze, dass die Grösse H für beliebige in Bewegung begriffene und diffundierende, fest umgrenzte Systeme von Gasen nur abnehmen kann.

Dieser Satz erhält noch eine Illustration durch die folgenden Betrachtungen⁵²⁾. Wir nehmen an, wir hätten eine gegebene, sehr grosse, aber endliche lebendige Kraft L unter eine sehr grosse, aber endliche Zahl N von Molekülen (materiellen Punkten oder nicht rotierenden Kugeln) zu verteilen. Wir betrachten es als gleich mögliche Fälle, dass die Komponenten der Geschwindigkeit eines bestimmten Moleküles in den Koordinatenrichtungen zwischen den Grenzen

$$0 \text{ und } \varepsilon, \quad 0 \text{ und } \varepsilon, \quad 0 \text{ und } \varepsilon$$

oder

$$0 \text{ und } \varepsilon, \quad 0 \text{ und } \varepsilon, \quad \varepsilon \text{ und } 2\varepsilon \text{ u. s. w.}$$

liegen. Die Anzahl der Moleküle, die sich im ersten Falle befinden, bezeichnen wir mit ω_{000} , die Anzahl derjenigen, welche sich im zweiten Falle befinden, mit ω_{001} u. s. w. Sind die Werte von ω_{000} , ω_{001} gegeben, so sagen wir, es ist eine bestimmte Geschwindigkeitsverteilung G im Gase gegeben.

Jede Geschwindigkeitsverteilung kann in verschiedener Weise hergestellt werden, je nachdem sich die einen oder anderen Moleküle

52) Vgl. Boltzmann, Wien. Ber. (2) 76, Oktober 1877; Gastheorie 1, p. 38; Wien. Ber. (2) 76 (1877), p. 373; vgl. auch das zit. Lehrbuch von Jeans.

unter den ω_{000} oder ω_{001} u. s. w. Molekülen befinden, und da es als gleich möglich betrachtet wurde, dass sich ein bestimmtes Molekül unter den ω_{000} oder ω_{001} u. s. w. Molekülen befindet, so ist die Anzahl der gleich möglichen Fälle, unter denen die Geschwindigkeitsverteilung G eintritt (die Wahrscheinlichkeit dieser Geschwindigkeitsverteilung) gleich der Zahl, welche angiebt, wievielmal sich n Elemente so in Gruppen verteilen lassen, dass der ersten Gruppe ω_{000} , der zweiten ω_{001} Elemente u. s. w. angehören. Diese Anzahl ist aber gleich

$$(24) \quad \frac{N!}{\omega_{000}! \omega_{001}! \dots}.$$

Wir wollen nun ω_{000} , ω_{001} u. s. w. als sehr grosse Zahlen betrachten und für die Faktorielle die bekannte Annäherungsformel gebrauchen. Ferner führen wir statt ω wieder die Bezeichnung $f(\xi \eta \zeta)$ ein, welche Funktion wir vorläufig unabhängig von x, y, z voraussetzen. Dann geht der allein veränderliche Nenner des Ausdrückes (24), abgesehen von einem konstanten Faktor und Addenden, in den durch die Gleichung (22) der Nr. 12 gegebenen Ausdruck H über. Da aber der Ausdruck (24) die Wahrscheinlichkeit der betreffenden Zustandsverteilung angiebt, so besagt der in Nr. 12 entwickelte Satz, dass der Ausdruck H nur abnehmen kann, nichts anderes, als dass die Zustandsverteilung stets von einer unwahrscheinlicheren zu einer wahrscheinlicheren übergeht und dass die Entropie mit dem Ausdrucke der Wahrscheinlichkeit für die betreffende Zustandsverteilung identisch ist.

Man würde daher irren, wenn man glauben würde, die *Maxwell'sche* Zustandsverteilung sei ein exzptioneller Zustand. Sobald man vielmehr ganz dem Zufalle überlassen die Geschwindigkeiten bald so, bald so unter den Molekülen verteilt, so werden bei weitem die meisten Verteilungsarten den Charakter der *Maxwell'schen* an sich tragen und nur verhältnismässig ausserordentlich wenige in bemerkbarer Weise davon abweichen. Dies ist eben die Ursache, warum der Wahrscheinlichkeit gemäss die *Maxwell'sche* Zustandsverteilung eintritt und sich durch enorm lange Zeit erhält.

Analoges findet man bei der Methode der kleinsten Quadrate. Die *Gauss'sche* Fehlerverteilung ist keineswegs eine exzptionelle, die infolge besonderer Ursachen eintritt, sondern es führen vielmehr bei weitem die meisten Anordnungen der Elementarfehler zum *Gauss'schen* Gesetze, und nur ganz wenige exzptionelle Verteilungen der Elementarfehler führen auf wesentlich abweichende Fehlergesetze.

Das H -Theorem lässt sich bedeutend verallgemeinern und auf

14. Einwendungen gegen die Anwendung der Statistik auf die Gastheorie. 519

mechanisch viel komplizierter gebaute Systeme übertragen, wie wir zum Schlusse der Nr. 28 sehen werden. Es hat daher den Anschein, dass die Einseitigkeit des Verlaufes aller Naturvorgänge überhaupt darin begründet ist, dass die Zustände immer von unwahrscheinlicheren zu wahrscheinlicheren übergehen.

Die Beziehung zwischen Entropie und Wahrscheinlichkeit zeigt sich im *Gibbs'schen Paradoxon*⁵³⁾, dass die Entropie eines Gemisches zweier sehr ähnlicher Gase plötzlich viel grösser ist, wenn beide Gase vollständig gleich sind.

14. Einwendungen gegen die Anwendung der Statistik auf die Gastheorie. Die Beweise des *Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes* sind keineswegs so aufzufassen, als ob sich aus den Bewegungsgleichungen der Mechanik allein beweisen liesse, dass sich der Zustand einer endlichen Zahl von Gasmolekülen, die sich in einem von absolut elastischen Wänden umschlossenen Raume befinden, wie immer ihr Anfangszustand beschaffen gewesen sein mag, mit mathematischer Notwendigkeit einem stationären Endzustande nähern müssten, der dann in alle Ewigkeit fortbesteht.

Dass dies nicht möglich ist, folgt, wie mehrmals hervorgehoben⁵⁴⁾ wurde, schon daraus, dass das Gas alle Zustände genau in umgekehrter Reihenfolge durchlaufen müsste, wenn in einem Zeitmomente die Richtungen der Geschwindigkeiten aller Moleküle umgekehrt würden, ohne Änderung ihrer Grösse.

*Poincaré*⁵⁵⁾ folgert es aus der vollkommenen Symmetrie der Bewegungsgleichungen der Mechanik, bezüglich der positiven und negativen Zeit, welche sie zur Erklärung eines einseitigen Verlaufes der Naturvorgänge ungeeignet mache.

Zum gleichen Resultate gelangt *Zermelo*⁵⁶⁾ durch die folgenden Betrachtungen:

Wie wir in Nr. 27 sehen werden, besagt der *Liouville'sche Satz*, dass, wenn unendlich viele mechanische Systeme von unendlich nahe

53) *Gibbs*, Thermodynam. Studien, Leipzig 1892, p. 196; *Wiedeburg*, Ann. Phys. Chem. 53 (1894), p. 684.

54) *Breton*, Mondes 2 (1875), p. 38; *Loschmidt*, Wien. Ber. (2) 73 (1876), p. 139; *Boltzmann*, Wien. Ber. (2) 75, 11. Januar 1877. Zahlreiche Briefe in *Nature* 51 vom 25. Okt. 1894 bis 18. April 1895, besonders *Burbury*, 22. Nov. 1894, *Boltzmann*, 28. Febr. 1895; *Culverwell*, Phil. mag. (6) 30, p. 59.

55) *Poincaré*, Paris C. R. 108 (1889), p. 550; *Thermodynamique*, p. 422.

56) *Zermelo*, Ann. Phys. Chem. 57 (1896), p. 485; 59 (1896), p. 793; *Phys. Zeitschr.* 1 (1900), p. 317; *Boltzmann*, Ann. Phys. Chem. 57 (1896), p. 773; 60 (1897), p. 392.

liegenden Anfangsbedingungen ausgehen, das Produkt der Differentiale der Koordinaten und Momente, welches angiebt, zwischen welchen Grenzen diese eingeschlossen sind, seine Grösse mit der Zeit nicht ändert. Daraus schliesst *Poincaré* bei Behandlung gewisser mit dem Dreikörperprobleme in Verbindung stehender Fragen, dass, spezielle Fälle ausgenommen, ein beliebiges mechanisches System, welches sich so bewegt, dass alle seine Koordinaten und Momente stets innerhalb endlicher Grenzen liegen, in genügend langer Zeit immer wieder einmal beliebig nahe seinem Anfangszustande kommen muss, ferner dass dies in entsprechend langer Zeit zum zweiten Male u. s. w. geschehen muss⁵⁷⁾.

Diesen Satz verwendet *Zermelo*, um zu beweisen, dass sich ein System einer endlichen Zahl von Molekülen, die in einem starren unveränderlichen Gefäss eingeschlossen sind, überhaupt nicht einem stationären Endzustande nähern kann, sondern immer wieder periodisch dieselben Zustände durchlaufen muss.

So sehr diese Betrachtungen im Stande sind, den eigentlichen Sinn der Sätze der kinetischen Gastheorie in ein klares Licht zu setzen, so bilden sie doch keineswegs eine Widerlegung dieser Sätze, welche ja bloss Sätze der Wahrscheinlichkeitsrechnung sind. Dass ein abgeschlossenes System einer sehr grossen aber endlichen Zahl mechanischer Elemente, wenn die Bewegungsdauer desselben beliebig ausgedehnt wird, einmal wieder sehr unwahrscheinliche Zustände annehmen muss, ist keine Widerlegung der gas theoretischen Sätze, sondern folgt vielmehr aus diesen selbst, da für ein abgeschlossenes System einer endlichen Zahl materieller Punkte die Wahrscheinlichkeit, dass dasselbe einen beliebigen, vom Wärmegleichgewichte abweichenden Zustand annimmt, zwar enorm klein, aber niemals mathematisch gleich Null sein kann.

Der Zustand des Wärmegleichgewichtes zeichnet sich bloss dadurch aus, dass die bei weitem meisten Arten der Verteilung der lebendigen Kraft unter den mechanischen Elementen sich unter ihm subsumieren, während die anderen Zustände seltene, exzeptionelle sind. Nur aus diesem Grunde nähert sich, abgesehen von einzelnen Ausnahmen, jeder anfangs exzeptionelle Zustand, nach vor- und rückwärts verfolgt, dem des Wärmegleichgewichtes und verbleibt dann darin während einer enorm langen, aber nicht mathematisch unendlichen Zeit, wenn die Anzahl der mechanischen Elemente nicht mathematisch unendlich gross ist.

57) Vgl. *Boltzmann*, Wien. Ber. (2^a) 106 (1897), p. 12.

In rein mathematischer Beziehung besteht also der vollste Einklang zwischen den Grundgleichungen der Gastheorie und dem von *Zermelo* entwickelten Satze, und letzterer könnte nur dann eine Widerlegung der Gastheorie bilden, wenn daraus folgen würde, dass z. B. eine Entmischung diffundierter Gase in beobachtbarer Zeit zu erwarten wäre.

Man darf sich aber nicht vorstellen, als ob aus *Zermelo's* Theorie folgen würde, dass zwei diffundierende Gase sich etwa alle Tage ein paar mal mischen und wieder entmischen. Die Zeit, innerhalb welcher wieder eine beobachtbare Entmischung zu erwarten wäre, ist vielmehr so beruhigend gross, dass jede Möglichkeit der Beobachtung eines solchen Vorganges ausgeschlossen ist. Diese Zeit ist von der Grössenordnung derjenigen, innerhalb deren nach den Wahrscheinlichkeitsgesetzen durchschnittlich einmal zu erwarten wäre, dass alle Häuser einer grossen Stadt an demselben Tage in Brand geraten, und man würde sich täuschen, wenn man meinen würde, eine solche Unwahrscheinlichkeit sei praktisch von der Unmöglichkeit irgendwie verschieden⁵⁸⁾.

Theoretisch allerdings erfährt dadurch der zweite Hauptsatz (der Satz von der Irreversibilität der Naturvorgänge) eine besondere Beleuchtung. Man gewinnt hiervon, sowie von der Beziehung des *H*-Theorems zur zeitlichen Umkehrbarkeit aller mechanischen Vorgänge am besten eine Anschauung, wenn man mit *Boltzmann*⁵⁹⁾ die *H*-Kurve konstruiert, das heisst, wenn man die Zeit als Abszisse und die dazu gehörigen Werte der Grösse *H* für eine sehr grosse endliche Zahl abgeschlossener Gasmoleküle als Ordinaten aufträgt. Die Ordinaten dieser Kurve sind stets durch enorm lange Strecken fast genau gleich dem Minimumwert von *H*, nur enorm selten treten grössere Differenzen (Buckeln der *H*-Kurve) auf, und zwar ist jeder Buckel wieder enorm seltener, wenn er nur ein klein wenig grösser ist.

Wenn man daher von einem Werte von *H* ausgeht, der erheblich grösser als ein Minimumwert ist, so wird man sich höchstwahrscheinlich, sowohl wenn man in der Richtung der positiven als in der Richtung der negativen Seite fortschreitet, bald wieder einem Minimumwerte von *H* nähern, der dann enorm lange bestehen bleibt.

Will man sich die gesamte Welt unter diesem Bilde vorstellen, so kann man, wenn man die Dauer derselben sich beliebig lange vorstellt, annehmen, dass hier und da gewisse Partien derselben erheb-

58) Lord *Kelvin*, Edinb. Soc. 8 (1873), p. 325; *Nature* 9, p. 441.

59) *Boltzmann*, Math. Ann. 50 (1898), p. 325.

lich vom Wärmegleichgewichte entfernt sind. Während sie sich dann diesem nähern, geschehen für die Bewohner derselben alle Vorgänge irreversibel und es scheint denselben die positive und negative Zeitrichtung unterschieden, während sie es für die Welt als ganzes nicht ist. Die statistische Methode zeigt also, dass Irreversibilität der Vorgänge in einem gegenüber der ganzen Welt kleinen Teile derselben, bei speziellen Anfangsbedingungen auch in der ganzen Welt, mit der Symmetrie der mechanischen Gleichungen gegenüber der positiven und negativen Zeitrichtung sehr wohl verträglich ist. Ausführlich verbreiten sich hierüber *Bertrand* und *Poincaré* in ihren Büchern über Wahrscheinlichkeitsrechnung. Vgl. das Zitat 26).

C. Reibung, Wärmeleitung und Diffusion.

15. Verschiedene Mittelwerte⁶⁰⁾. Aus der Formel (18) folgt sofort für die Anzahl der Moleküle in der Volumeneinheit, für welche die Geschwindigkeit zwischen den Grenzen c und $c + dc$ liegt, der Ausdruck

$$(25) \quad \varphi(c) dc = 4\pi A e^{-\frac{c^2}{\alpha^2}} c^2 dc.$$

Die Gesamtanzahl aller Moleküle in der Volumeneinheit aber ist

$$(25a) \quad n = \int_0^{\infty} \varphi(c) dc = A \sqrt{\frac{\pi^3}{\alpha^3}}.$$

Der Mittelwert irgend einer Potenz der Geschwindigkeit ist

$$(26) \quad \bar{c}^a = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} c^a \varphi(c) dc.$$

Der Mittelwert des Produktes dreier beliebiger Potenzen der Geschwindigkeitskomponenten aber ist

$$(27) \quad \bar{\xi}^a \bar{\eta}^b \bar{\zeta}^c = \frac{1}{n} \iint_0^{\infty} \iint_0^{\infty} \iint_0^{\infty} \xi^a \eta^b \zeta^c f(\xi \eta \zeta) d\xi d\eta d\zeta.$$

Nach Einsetzung der Werte (18) und (25) für die Funktionen φ und f können die Integrationen ohne Schwierigkeit ausgeführt werden. Es ergibt sich, dass man nicht hat $\bar{c}^2 = (\bar{c})^2$, ebensowenig $\bar{\xi}^4 \cdot \bar{\eta}^2 = \bar{\xi}^2 \cdot \bar{\xi}^2 \eta^2$ u. s. w. Das hier definierte Mittel ist das sogenannte

60) Vgl. ausser den Abhandlungen *Maxwell's* und den Lehrbüchern: *Meyer*, *Theoria gasorum*, Breslau Dissert. 1866.