

## 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\_0304

**LOG Titel:** 11. Das H-Theorem

**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](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

( $\xi_2, \eta_2, \dots, \xi_3$  als Funktionen von  $\xi, \eta, \dots, \xi_1$  und den früher gebrauchten Variablen  $b$  und  $\varepsilon$  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*<sup>40)</sup> erbracht. Die Gleichung selbst erwies sich als spezieller Fall eines von *Liouville* aufgestellten Prinzipes<sup>41)</sup>.

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

Letzterer belässt in dem Differentialausdrucke  $d\xi d\eta d\xi d\xi_1 d\eta_1 d\xi_1$  zunächst die drei ersteren Variablen, führt aber statt der drei letzteren 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 verschiedenartigen 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  $\xi, \eta, \xi$  die Geschwindigkeitskomponenten  $\xi_2, \eta_2, \xi_2$  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  $\xi_2, \eta_2, \xi_2$  an Stelle von  $u, v, w$  wieder  $\xi_3, \eta_3, \xi_3$  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  $f(xyz\xi\eta\zeta t)$  für die betreffende Zeit und alle möglichen Werte der übrigen Variablen kennt. Das Produkt dieser Funktion in den Differentialausdruck  $dx dy dz d\xi d\eta d\zeta$  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

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

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 zusammenstösst, so dass die Häufigkeit der Zusammenstösse von irgend einer Beschaffenheit nach den Gesetzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung bestimmt werden kann<sup>44</sup>).

---

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 *Zempen Gyözo*, *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 Volumelemente 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

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

Die Integration erstreckt sich auf alle Werte von  $\xi_1, \eta_1, \zeta_1$ , 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 gleichgebaut 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  $\xi, \eta, \zeta$  multipliziert und über alle  $\xi, \eta, \zeta$  integriert, hat schon *Maxwell*<sup>45)</sup> gegeben, die Gleichung selbst findet sich zuerst bei *Boltzmann*<sup>46)</sup>. 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

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

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. Bezüglich 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

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

Hierbei wurde zur Abkürzung  $d\omega, d\omega$  und  $d\omega_1$  für  $dx \, dy \, dz, d\xi \, d\eta \, d\zeta$  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  $\frac{dH}{dt}$  gleich dem arithmetischen Mittel dieser vier gleichen Ausdrücke, so folgt

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

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*<sup>47)</sup> und *Lorentz*<sup>48)</sup>.

**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  $\xi$ ,  $\eta$ ,  $\zeta$  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 Volumelemente 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*<sup>49)</sup> nachgewiesen. Über die Berechnung des Wärmegleichgewichtes in einem schweren Gase vom Standpunkte der kinetischen Gastheorie ist eine ausgebreitete Litteratur vorhanden<sup>50)</sup>.

Die Sätze über das Wärmegleichgewicht von Gasen hat *Bryan*<sup>51)</sup> benützt, 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; *Houllevigue*, 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. 688.

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