

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_0306

LOG Titel: 13. Die Entropie

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

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 Molekül-gattungen 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, wievielmals 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 Ausdruckes (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 exzeptioneller 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 exzeptionelle, die infolge besonderer Ursachen eintritt, sondern es führen vielmehr bei weitem die meisten Anordnungen der Elementarfehler zum *Gauss'schen* Gesetze, und nur ganz wenige exzeptionelle Verteilungen der Elementarfehler führen auf wesentlich abweichende Fehlergesetze.

Das H -Theorem lässt sich bedeutend verallgemeinern und auf

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. (5) 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.