

## 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\_0307

**LOG Titel:** 14. Einwendungen gegen die Anwendung der Statistik auf die Gasttheorie

**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)

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*<sup>53</sup>), 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 hervorgehoben<sup>54</sup>) 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*<sup>55</sup>) 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*<sup>56</sup>) 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.

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 muss<sup>57)</sup>.

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 blosse 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 gastheoretischen 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<sup>a</sup>) 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 verschieden<sup>58</sup>).

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*<sup>59</sup>) 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 Mittelwerte**<sup>60</sup>). 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

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

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

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

Der Mittelwert des Produktes dreier beliebiger Potenzen der Geschwindigkeitskomponenten aber ist

$$(27) \quad \overline{\xi^a \eta^b \zeta^c} = \frac{1}{n} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} \xi^a \eta^b \zeta^c f(\xi \eta \zeta) d\xi d\eta d\zeta.$$

Nach Einsetzung der Werte (18) und (25) für die Funktionen  $\varphi$  und  $f$  können die Integrationen ohne Schwierigkeit ausgeführt werden. Es ergibt sich, dass man nicht hat  $\overline{c^2} = (\bar{c})^2$ , ebensowenig  $\overline{\xi^4 \cdot \eta^2} = \overline{\xi^2} \cdot \overline{\xi^2 \eta^2}$  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.