

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_0407

LOG Titel: 46. Die Ableitung der Zustandsgleichung aus der statistischen Mechanik

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

$$\left(t \frac{d\mathfrak{p}_{\text{koex}}}{dt} - \mathfrak{p}_{\text{koex}} \right) v_{\text{liq}} v_{\text{vap}} = \alpha_{\text{vR}} = (K_6 - 1) \left(1 + \sqrt{1-t} \right), \quad (65b)$$

van der Waals ⁴²¹) wiederum für Äther nach Ramsay und Young bis $t = 0,68$ hinunter

$$\alpha_{\text{vR}} = (K_6 - 1) \left\{ 1 + \sqrt{1-t} - \frac{1}{2}(1-t) \right\}. \quad (65c)$$

Er ⁵¹⁵) schliesst, dass eine Abhängigkeit von α_w oder b_w von der Temperatur allein diese Änderung nicht geben kann.

c) Die empirische Zustandsgleichung Gl. (31) gibt

$$a_{\text{R}} = - R \left(\frac{dB}{dT^{-1}} + \frac{1}{v} \frac{dC}{dT^{-1}} + \dots \right). \quad (66)$$

Das Studium von a_{R} ist also sehr geeignet als eine zweite Methode (vergl. Nr. 44), die Temperaturabhängigkeit der ersten Virialkoeffizienten aus den Isothermenbestimmungen abzuleiten. Versuche bei kleinen Dichten (vergl. Nr. 44) geben durch $a_{\text{RA}} = - R \frac{dB}{dT^{-1}}$ gleich die Temperaturabhängigkeit von B , Versuche bei etwas grösseren Dichten (z.B. etwa 4 bis 20 Atm für CO_2 bei gewöhnlicher Temperatur) sind geeignet, die zweite Annäherung (vergl. Nr. 52) und also $\frac{dC}{dT^{-1}}$ zu liefern. Es kann dazu

$$\alpha_{\text{vR}} = K_4^2 \left(\frac{d\mathfrak{B}}{dt^{-1}} + K_4 \frac{d\mathfrak{C}}{dt^{-1}} \frac{v_{\text{vap}}^{-1} + v_{\text{liq}}^{-1}}{2} + \dots \right) \quad (67)$$

auch in Betracht gezogen werden.

Umgekehrt kann aus den Werten, welche die empirische Zustandsgleichung (37) für \mathfrak{B} und \mathfrak{C} ergeben, wie in Nr. 44c geschlossen werden, dass das Kraftfeld, in welchem die Moleküle im Innern des Stoffes sich bewegen, nicht von homogener, sondern von körniger Struktur ist. Wir werden sehen, dass auch die in dieser Nummer angeführten Tatsachen sich dadurch jedenfalls teilweise erklären lassen.

46. Die Ableitung der Zustandsgleichung aus der statistischen Mechanik. a) Nr. 42, 44 und 45 zufolge werden wir in den folgenden Nummern von unseren Voraussetzungen die in Nr. 40 und 43 noch beibehaltene fallen lassen, dass die anziehenden Kräfte sich im Innern des Stoffes heben. Wir fassen dabei erst den Fall ins Auge, dass die anziehenden Kräfte der Moleküle als Boltzmann-van der Waals'sche Kräfte

⁵¹⁵) Siehe van der Waals bei van Rij, Fussn. 447, p. 74–84, und Fussn. 421. Er schreibt diese Temperaturabhängigkeit von α_{vR} der in Nr. 48 und 49 zu behandelnden Scheinassoziation zu.

aufgefasst werden können, die an die Schwerpunkte der Moleküle an- greifen, die Richtung der Verbindungslinie derselben haben und nur eine Funktion derer Abstände sind, und dass auch die Stosskräfte den- selben Voraussetzungen unterliegen. Bei den bezüglichen Rechnungen kommt die Verteilung der Moleküle unter dem Einfluss der gegenseitigen Kräfte wesentlich in Betracht, und ist man deshalb auf die Berechnung der Wahrscheinlichkeit einer bestimmten Verteilung der Moleküle über den ihnen zugewiesenen Raum bzw. auf die Abzählung der einer ent- sprechenden Bedingung unterliegenden Fälle aus der Gesamtzahl der möglichen Fälle angewiesen. Die Grundlage für diese Rechnungen bildet ein von *Boltzmann* aufgestellter Satz, den wir erst in der Form, zu der sie für die Anwendung auf diesen Fall zu spezialisiren ist, hinschreiben wollen. Es brauchen in diesem Fall, um die Virialgleichung anwenden zu können, nur die Geschwindigkeiten und die Abstände der Schwer- punkte der Moleküle bekannt zu sein. Erstere werden durch das *Maxwell'sche* Geschwindigkeitsverteilungsgesetz beherrscht. Um über die Lage der Schwerpunkte etwas auszusagen, betrachten wir die verschiede- nen *Schwerpunktsdistributionen*, die bei einem durch Energie und Volumen bestimmten Zustand möglich sind. Wir verteilen das Volumen in bestimmte Volumenelemente $d\omega_1, d\omega_2 \dots d\omega_k$, deren jedes noch viele Molekülschwerpunkte enthalten kann, aber dennoch so zu dimen- sioniren ist, dass die Änderungen des Potentials der Kraftwirkungen der Moleküle innerhalb derselben vernachlässigt werden können. Den Fall, dass z. B. der Schwerpunkt des

1. Moleküls innerhalb eines bestimmten Volumenelements $d\omega_i$,

2. " " " " " " $d\omega_j$ u. s. w.

liegt, nennen wir eine *individuell-bestimmte Distribution der Schwer- punkte*. Der erwähnte *Boltzmann'sche* Satz ⁵¹⁶⁾ sagt nun aus, dass die Wahrscheinlichkeit einer solchen individuell-bestimmten Distribution der Schwerpunkte proportional

$$e^{-\frac{u_{\omega}}{k_p T}} d\omega_i d\omega_j \dots \quad (68)$$

ist, wo u_{ω} die totale potentielle Energie des Systems in Bezug auf die gegenseitigen Kraftwirkungen zwischen den Molekülen vorstellt.

⁵¹⁶⁾ *L. Boltzmann*, Wien Sitz.-Ber. 105 (1896), p. 695 = *Wiss. Abh.* 3, p. 547. *Z. J. de Langen*, Diss. Groningen 1907, leitete aus diesem eine mit der Gleichheit des thermodynamischen Potentials übereinstimmende Gleichgewichtsbedingung zwischen koexistirenden Dampf- und Flüssigkeitsphasen ab, vergl. *Boltzmann* [b] § 60.

Aus diesem *Boltzmann'schen* Satz lässt sich unter den angeführten Voraussetzungen bezüglich der gegenseitigen Kräfte ableiten, wieviel Molekülpaare in einem System von Molekülen im als wahrscheinlichsten Zustand aufgefassten Gleichgewichtszustand vorkommen, deren Schwerpunktsabstand zwischen zwei gegebenen, gegen den mittleren Schwerpunktsabstand angrenzender Moleküle und gegen den Abstand, über welche die gegenseitigen Kräfte eine merkliche Änderung aufweisen, nur wenig differirenden Grenzen liegt. Dabei sind die Volumenelemente $d\omega_1 \dots$ jede als eine Gesamtheit von Schalen geringer Dicke um die Moleküle anzunehmen, und zwar um jedes Molekül eine das ganze Molekül einschliessende, so lange die Fälle, in denen mehr als zwei Moleküle Kräfte auf einander ausüben, gegen die, wobei in der Wirkungssphäre eines Moleküls nur ein anderes Molekül vorkommt, vernachlässigt werden können. Die Ableitung der Zustandsgleichung ist dann so zu führen, dass bei Berücksichtigung der Anzahl der aufeinander wirkenden Molekülpaare die verschiedenen Glieder der Virialgleichung berechnet werden. Will man auch bei weiterer Annäherung die Fälle, in denen zwei oder mehr Moleküle in der Wirkungssphäre eines anderen Moleküls liegen, berücksichtigen, so ist das Problem in analoger Weise zu behandeln.

Die Berechnung wird beträchtlich komplizierter, wenn die Moleküle *Boltzmann'sche* Kräfte auf einander ausüben und auch die Stosskräfte nicht mehr den oben angeführten vereinfachenden Bedingungen unterliegen. Dieselben gründen sich dann, wie erwähnt, auf einen allgemeineren von *Boltzmann* aufgestellten Satz. Zu dessen Formulierung ziehen wir jetzt mit *Boltzmann* ganz allgemein zur Bestimmung eines augenblicklichen Zustandes (eines Mikrozustandes, vergl. Fussn. 38) eines Systems von Molekülen auch die Schwerpunktschwindigkeiten der Moleküle, weiter die Koordinaten, welche die Richtung von im Molekül fest angebrachten Koordinatenachsen bestimmen, sowie die bezüglichlichen Rotationsgeschwindigkeiten und schliesslich die (generalisirten) inneren Koordinaten und die bezüglichlichen Bewegungsmomente der Moleküle in Betracht und definiren allgemein als *Mikrokomplexion* den Fall, dass z. B. die Koordinaten (q) und Momente (p) des 1. Moleküls liegen zwischen den Grenzen

$$q_{1i} \text{ und } q_{1i} + dq_{1i}, \quad q_{2i} \text{ und } q_{2i} + dq_{2i} \dots\dots,$$

$$p_{1i} \text{ und } p_{1i} + dp_{1i}, \quad p_{2i} \text{ und } p_{2i} + dp_{2i} \dots\dots,$$

jene des 2. ten Moleküls zwischen den Grenzen

$$q_{1j} \text{ und } q_{1j} + dq_{1j}, \quad q_{2j} \text{ u. s. w.}$$

Dabei sind die *Mikrodifferentiale* (Planck [c] p. 59) dq_{1i} , dq_{2i} . . . , dq_{1j} . . . so klein zu wählen, dass die angedeutete Angabe der Verteilung der Moleküle nach generalisirten Koordinaten und Momenten in der Mikrokomplexion genügt, um auch alle generalisirten Kräfte eindeutig als zwischen Grenzen liegend, deren Differenz für das betrachtete Problem zu vernachlässigen ist, zu bestimmen. Wir setzen weiter voraus, dass die verschiedenen Elemente $dq_{1i} dq_{2i}$. . . $dp_{1i} dp_{2i}$. . . der sich auf die Koordinaten q und die Bewegungsmomente p beziehenden Mannigfaltigkeit, die *Mikroelemente*, gleich gross sind.

Wir fassen jetzt die Zustände des Molekülsystems ins Auge, die durch gewisse Bedingungen bestimmt sind, welche je nach dem speziellen Problem verschieden zu formuliren sind, im Allgemeinen so, dass die Zahlen der Moleküle oder der Gruppen von Molekülen, für welche z. B. gewisse Koordinaten, gegenseitige Abstände oder Orientirungen, Bewegungsmomente, relative Geschwindigkeiten der Moleküle zwischen vorgeschriebenen Grenzen liegen, gegeben sind. Diese Bedingungen sollen dermassen formulirt und die Grenzen so gewählt sein, dass die oben angedeutete Angabe der Zahlen der Moleküle u. s. w. genügt, um den Zustand für einen *Makrobeobachter* (Planck [c] p. 46 u. f.), insoweit es die Beantwortung des behandelten Problems erfordert, für den Augenblick, für den jene Zahlen gegeben sind, eindeutig zu bestimmen. Dabei geht jedenfalls die Individualität der einzelnen Moleküle in diese Bestimmung nicht ein. Es sollen die Grenzen weiter so angenommen werden, dass der durch sie bestimmte Makrozustand⁵¹⁷) durch eine sehr grosse Zahl Mikrokomplexionen realisirt werden kann. Die Gesamtheit dieser Mikrokomplexionen nennen wir eine *nicht-individuell-bestimmte Makrokomplexion*.

Der erwähnte allgemeine *Boltzmann'sche Satz* ist nun so zu formuliren, dass jede Mikrokomplexion eine gleiche Wahrscheinlichkeit⁵¹⁷)

517) Es ist hier und weiter immer die *Wahrscheinlichkeit a priori* (vergl. Enc. I D 1, Art. *Czuber*) gemeint. Um mit der gewöhnlichen Definition der Wahrscheinlichkeit als einer Zahl zwischen 0 und 1 völlig in Übereinstimmung zu sein, sollten wir durch die als sehr gross anzunehmende und als immer konstant zu betrachtende Zahl der im Ganzen möglichen Mikrokomplexionen, welche z. B. alle möglichen Werte des Volumens und der Energie umfassen sollen, dividiren. Wir sehen von dieser Konstante als für unsere Betrachtungen völlig belanglos ab. Die *Wahrscheinlichkeit a posteriori* (vergl. Enc. I D 1, Art. *Czuber*), dass der Zustand eines Systems bei gegebener Energie und gegebenem Volumen einer bestimmten Makrokomplexion entspricht, und die dadurch erhalten wird, dass man die Zahl der Mikrokomplexionen die in der Makrokomplexion enthalten sind, dividirt durch die Zahl der bei gegebener Energie und gegebenem Volumen überhaupt möglichen Mikrokomplexionen, geht in unsere Betrachtungen nicht ein (vergl. *M. Planck*

hat. Daraus folgt sogleich, dass die *Wahrscheinlichkeit einer nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexion* proportional oder, falls man von einem willkürlichen konstanten Multiplikatoren absieht, *gleich der Anzahl der Mikrokomplexionen* zu setzen ist, die in der nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexion enthalten sind.

Zur Berechnung jener Zahl ist es in vielen Fällen angewiesen, erst die Zahl der Mikrokomplexionen zu berechnen, die in einer *individuell-bestimmten Makrokomplexion* enthalten sind. Die Definition der letzteren ergibt sich aus der der nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexion dadurch, dass die Individualität der einzelnen Moleküle in die Bestimmung des Zustandes eingeht. Die Berechnung der Zahl der Mikrokomplexionen, die in einer individuell-bestimmten Makrokomplexion enthalten sind, ist für jedes spezielle Problem für sich zu führen. Diese ist dann, um die Zahl der in der nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexion enthaltenen Mikrokomplexionen zu bekommen, noch zu multiplizieren mit der Zahl der individuell-bestimmten Makrokomplexionen, die in der nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexion enthalten sind. Letztere Zahl, die allgemein auf einfache Weise mittels der Permuta-

[b] § 137). Diese Bemerkung fällt ins Gewicht, wenn man Zustände bei verschiedener Energie oder bei verschiedenem Volumen mit einander vergleicht [vergl. *H. A. Lorentz*, Physik. ZS. 11 (1910), p. 1254].

Die *Planck'sche* Hypothese des elementaren Wirkungsquantums (Nr. 57f) lässt sich in diese Betrachtungen einführen, vergl. *M. Planck* [c] p. 88 u. f., als die von *A. Sommerfeld*, Physik. ZS. 12 (1911), p. 1057, besonders hervorgehobene Hypothese der endlichen Zustandsbereiche. Dieselbe verteilt die sich auf einen Oszillator beziehende Phasenebene (vergl. c) in elementare elliptische Ringe einer gewissen endlichen Grösse, und setzt die innerhalb dieser Ringe dargestellten Zustände als nicht unterscheidbar an (man fasst dabei die Zeitmittelwerte ins Auge). Diese Ringe sind für diesen Fall als die Mikroelemente, denen die gleiche Wahrscheinlichkeit zukommt, anzusehen.

Eine Verwertung der von *Sommerfeld* (vergl. die eben zitierte Arbeit) auch auf nicht periodische Bewegungen übertragenen Hypothese des elementaren Wirkungsquantums auf die Probleme der Zustandsgleichung, anders als bei der Betrachtung von Vibrations- und Rotationsfreiheitsgraden (Nr. 57f), liegt nicht vor. Man könnte sich vorstellen, dass bei ganz tiefen Temperaturen die Dauer eines Zusammenstosses soweit verlängert wird, dass dieselbe bei Dichten, bei denen bei höheren Temperaturen der *Avogadro'sche* Zustand verwirklicht ist, gegen die mittlere freie Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstössen nicht mehr zu vernachlässigen ist. Weil experimentelle Ergebnisse, die hierfür einen Beleg geben könnten, bis jetzt aber ausstehen, werden wir diese Möglichkeit weiter nicht berücksichtigen. Auch was die für die Zustandsgleichung in Betracht kommenden Rotations- und Vibrationsfreiheitsgrade betrifft, werden wir in dieser Nummer an der Gültigkeit des aus den *Hamilton'schen* Gleichungen folgenden *Liouville'schen* Satzes, auf dem der *Boltzmann'sche* Ansatz der gleichen Wahrscheinlichkeit der Mikrokomplexionen beruht, festhalten.

tionsrechnung erhalten wird, definiren wir als das *Permutabilitätsmaass* der Makrokomplexion.

Aus dem Ergebnis für die Wahrscheinlichkeit einer nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexion ist für ein nach aussen abgeschlossenes System von Molekülen, so *bei gegebener Energie und gegebenem Volumen*, abzuleiten, für welche der nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexionen die Wahrscheinlichkeit einen Maximalwert hat. *Boltzmann* setzt nun allgemein an, dass die für diese Makrokomplexion gefundene Verteilung der Moleküle nach den zur Bestimmung der Makrokomplexion dienenden Koordinaten u. s. w. im makroskopischen Sinne einen Gleichgewichtszustand des Molekülsystems bestimmt. Tatsächlich ist es *Boltzmann* für einige spezialisirte Fälle gelungen, mittels der *H-Funktion* (*Boltzmann* [a] § 5) zu beweisen, dass die Stösse der Moleküle, wenn gewisse Bedingungen (der molekularen Ungeordnetheit, vergl. Fussn. 521), auf die wir nicht eingehen können, erfüllt sind, dahin gehen, das System in wahrscheinlichere Zustände überzuführen, wenn es sich noch nicht in einem Gleichgewichtszustand befindet.

Weiter lässt sich aus der Verteilung der Moleküle in der nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexion, der eine maximale Wahrscheinlichkeit zukommt, die Verteilung der Moleküle im entsprechenden Gleichgewichtszustand je nach einer gewissen Zahl bestimmter Koordinaten, relativer Abstände oder Orientirungen u. s. w. ermitteln, indem man über die übrigen Koordinaten oder Momente integriert. Die Ableitung der Zustandsgleichung ist dann weiter so zu führen, dass mit Berücksichtigung der so gefundenen Verteilung der Moleküle im Gleichgewichtszustand die verschiedenen Glieder der Virialgleichung berechnet werden. Die Behandlung in den Nrn. 47, 48, 49 entspricht dieser Darstellung. Wenn wir weiter in diesem Art. von einer Berechnung anführen, dass sie mittels des *Boltzmann'schen Verteilungsgesetzes* geführt oder zu führen ist, so verstehen wir darunter die oben skizzirte Berechnungsweise.

Die Ableitung der Zustandsgleichung kann aber auch auf direktere Weise bei Umgehung der Virialgleichung geführt werden, indem man von der von *Boltzmann* aufgedeckten Beziehung zwischen der Entropie eines Systems und seiner Zustandswahrscheinlichkeit ausgeht, auf die auch die *Gibbs'sche* Darstellung (vergl. *c*) zurückgeführt werden kann (vergl. *d*). Wir behandeln diese Methoden hier (in *b* und *c*), weil dieselben bei weiterer Ausarbeitung auch zur Lösung der hier betrachteten Probleme der Zustandsgleichung führen können, in einigen ein-

fachen Fällen (vergl. *b* und *c*) in erster Annäherung auch schon geführt haben und bemerken hier nur noch, dass auch die oben angeführten *Boltzmann'schen* Verteilungssätze in der *Boltzmann'schen* Beziehung zwischen Entropie und Zustandswahrscheinlichkeit enthalten sind. Dementsprechend fassen wir alle in dieser Nummer skizzirten Rechnungen, die im Grunde genommen allgemein durch die Abzählung von gewissen Bedingungen unterliegenden Fällen (Mikrokomplexionen, statistische Phasen vergl. *c*) charakterisirt werden, als zur *statistischen Mechanik* gehörend auf, dabei den Begriff der statistischen Mechanik etwas allgemeiner fassend als dies von *Maxwell* und *Gibbs*, vergl. Enc. V 8, Art. *Boltzmann* und *Nabl*, Nr. 27, getan ist.

b) Die von *Boltzmann* [a] § 8 und 6 aufgestellte Beziehung zwischen Entropie und Zustandswahrscheinlichkeit geht dahin, dass die Entropieen verschiedener nicht-individuell-bestimmter Makrokomplexionen, die mittels derselben Grenzen für die Koordinaten u. s. w. (vergl. *a*) charakterisirt sind, mit Fortlassung einer willkürlichen additiven Konstante den Logarithmen der in *a* definirten Wahrscheinlichkeiten, *W*, derselben, proportional sind.

Für die nicht-individuell-bestimmte Makrokomplexion, die dem Gleichgewichtszustand entspricht und die in *a* als diejenige charakterisirt wurde, welche die grösste Wahrscheinlichkeit *W* hat, ist dann bei gegebener Energie und gegebenem Volumen die so definirte Entropie maximal.

In dem einfachen Fall, in dem die Zahl der Mikrokomplexionen in jeder individuell-bestimmten Makrokomplexion dieselbe ist wie bei der Ableitung der Zustandsgleichung für Moleküle, von denen man die Attraktion und die Ausdehnung vernachlässigt, wird die Entropie bei Fortlassung einer additiven Konstante einfach proportional dem Logarithmus des Permutabilitätsmaasses der Makrokomplexion.

Setzen wir mit Fortlassung einer willkürlichen additiven Konstante allgemein (für eine Definition von *W*, die der in *a* gegebenen äquivalent ist, vergl. *d*):

$$S = k_p \ln W, \quad (69)$$

wo $k_p = R_M/N$ (vergl. Fussn. 173 und 174) ⁵¹⁸⁾, so findet man für

518) *M. Planck* [b] p. 162 leitet aus den Messungen der Wärmestrahlung den Wert $k_p = 1,346 \cdot 10^{-16}$ [Erg/1° K] ab, dessen Übereinstimmung mit der von *Perrin*, vergl. Fussn. 174, aus Beobachtungen der *Brown'schen* Bewegung gefundenen Zahl eine quantitative Befestigung der heutigen Anschauungen über

die Entropie in dem Gleichgewichtszustand eines Gases mit Molekülen, von denen man die Ausdehnung und die Attraktion vernachlässigt, eine Funktion von v und T , die mit der aus der thermodynamischen Definition folgenden, vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Gl. (113), identisch ist.

Mit diesem Ansatz, welchen wir *das Boltzmann'sche Entropieprinzip* nennen werden, hat *Boltzmann* eine Definition der Entropie gegeben, die auch für Zustände, die keine Gleichgewichtszustände sind, geeignet ist.

Die in dieser Weise bei speziellen Voraussetzungen über die Moleküle und deren Kraftwirkungen geführte Berechnung der Entropie S im Gleichgewichtszustand bei gegebener Energie und gegebenem Volumen führt direkt auf die entsprechende fundamentale Zustandsgleichung, aus der sowohl die spezifische Wärme wie auch die thermische Zustandsgleichung unmittelbar folgt.

Mittels der Berechnung von W auf Grund der in a angeführten Definition leitete *Boltzmann* [b] § 61 für ein System harter elastischer Kugeln bei Annahme eines *van der Waals'schen* Kohäsionsdruckes die Entropie ab und aus dieser auf thermodynamischer Weise den Druck, dabei die Stossfunktion bis zu Φ_{s2} (siehe den Wert Nr. 40b) entwickelnd. *Planck*⁵¹⁹⁾ nennt die Gleichung, welche S als Funktion von U und V (vergl. Nr. 58a) darstellt, die *kanonische Zustandsgleichung*, leitet dieselbe ebenfalls für harte elastische Kugeln und einen *van der Waals'schen* Kohäsionsdruck in der *Boltzmann'schen* Weise ab und erhält daraus, nur die Glieder erster Ordnung in b/v berücksichtigend,

$$\Phi_s = - \frac{v}{2b_{wA}} \ln \left(1 - \frac{2b_{wA}}{v} \right), \quad (70)$$

welche bis zur genannten Grössenordnung mit Gl. (6) übereinstimmt. Einige weitere Anwendungen dieser Methode zur Ableitung der Zustandsgleichung werden demnächst in Amsterdam Akad. Versl. gegeben werden.

letztere Erscheinungen einerseits, über die Anwendbarkeit des *Boltzmann'schen* Ansatzes Gl. (69) auf die Probleme der Wärmestrahlung andererseits liefert (vergl. Fussn. 173).

519) *M. Planck*, Berlin Sitz.-Ber. 32 (1908), p. 633.

F. Jüttner, Ann. d. Phys. (4) 34 (1911), p. 856, leitet die kanonische Zustandsgleichung für ein Gas mit attraktions- und ausbreitungslosen Molekülen auf Grund der Relativtheorie ab (vergl. Fussn. 35). Für die zu verwirklichenden Temperaturen fällt das Resultat mit dem der *Newton'schen* Mechanik zusammen. Vergl. weiter *F. Jüttner*, Ann. d. Phys. (4) 35 (1911), p. 145, *W. H. Westphal*, Verh. d. D. physik. Ges. 13 (1911), p. 590, *A. Weber*, Verh. d. D. physik. Ges. 13 (1911), p. 695, 974.

c) Die von *Boltzmann* und von *Maxwell* gegründete⁵²⁰⁾, besonders von *Gibbs* [e] ausgearbeitete Darstellung kennzeichnet sich durch die Betrachtung eines Stoffes in einem bestimmten Zustande als eines Individuums aus einer grossen Anzahl von einander unabhängiger Systeme, einer *Gesamtheit von Systemen*. *Boltzmann* [b] § 26 hatte insbesondere eine unendliche Anzahl mechanischer Systeme, alle von gleicher Natur und denselben Bewegungsgleichungen unterworfen, aber jedes von verschiedenen Anfangswerten ausgehend, die jedoch der Bedingung unterliegen, dass die verschiedenen Systeme alle dieselbe totale Energie haben, der Betrachtung unterzogen. Wenn weiter die Verteilung der Systeme nach den generalisirten Koordinaten und Momenten so ist, dass dieselbe mit der Zeit sich nicht ändert, so hat man eine Gesamtheit, die von *Boltzmann* [b] p. 89 *Ergode* genannt worden ist. *Boltzmann* leitete für solche Gesamtheiten gewisse Mittelwertsätze bezüglich der den verschiedenen *Momentoiden* (Enc. V 8, Art. *Boltzmann* und *Nabl*, Nr. 27) entsprechenden kinetischen Energie (vergl. Nr. 57a) ab, die er dann als gültig ansetzte für Körper, die sich im Wärmegleichgewicht befinden ([b] p. 102).

Gibbs [e] fasst besonders die auch schon von *Boltzmann* studirten, und von diesem *Holoden* genannten, *kanonischen Gesamtheiten* ins Auge. Bei diesen wird die Verteilung der Systeme nach den generalisirten Koordinaten und Momenten $q_1 \dots q_n, p_1 \dots p_n$, welche zusammen die *statistische Phase* bestimmen, bei gegebenen *äusseren Koordinaten* (in dem von uns betrachteten Fall, in dem das System durch T und V bestimmt ist, das Volumen) durch die Formel

$$e^{-\frac{\psi_G - \epsilon}{\theta_G}} dp_1 \dots dp_n dq_1 \dots dq_n \quad (71)$$

charakterisirt, wo wir in diesen *Gibbs'schen* Betrachtungen durch ϵ die totale Energie (kinetische + potentielle) des Systems als Funktion von $p_1 \dots p_n$ vorstellen, und θ_G und ψ_G Konstanten für die kanonische Systemgesamtheit sind. *Gibbs* macht bei dem Studium dieser Gesamtheiten eine ausgiebige Anwendung der Vorstellungen der mehrdimensionalen Geometrie, indem er jede statistische Phase durch einen Punkt in einer $2n$ -dimensionalen Mannigfaltigkeit darstellt. Ein System beschreibt dann bei seiner

520) *L. Boltzmann*. Wien Sitz.-Ber. 63 (1871), p. 679 = *Wiss. Abh.* 1, p. 259.
J. f. d. reine u. angew. Math. 98 (1884), p. 68 = *Wiss. Abh.* 3, p. 122.
J. C. Maxwell. Cambridge Phil. Soc. Trans. 12 (1879), p. 547 = *Scient. pap.* 2, p. 713.

Bewegung eine Bahn in der *Phasenmannigfaltigkeit*. Gl. (71) gibt für jedes Element in der Phasenmannigfaltigkeit die *Phasendichte*. Aus dem *Liouville'schen Satz* (Enc. V 8, Art. *Boltzmann* und *Nabl*, Nr. 27) wird leicht bewiesen, dass die Phasendichte sich mit der Zeit nicht ändert, die Gesamtheit also in *statistischem Gleichgewicht* ist, wenn die Phasendichte als Funktion der Energie allein vorgestellt werden kann, wie das bei der kanonischen Verteilung der Fall ist.

Bei seiner Untersuchung fand *Gibbs*, dass für verschiedene Mittelwerte einer kanonischen Gesamtheit Sätze aufgestellt werden können, die mit den thermodynamischen Sätzen für beliebige Körper vollkommen übereinstimmen. Es sind dann θ_G (*Modul der kanonischen Gesamtheit*), bzw. ψ_G (*statistische freie Energie* \mathfrak{F}_{VTG}) der Temperatur, bzw. freien Energie analog.

Die kanonische Gesamtheit ist dementsprechend als eine Gesamtheit von Systemen *mit gegebenem Volumen und gegebener Temperatur* aufzufassen.

Zu einer mit der Ergode von *Boltzmann* übereinstimmenden Gesamtheit von Systemen gelangt *Gibbs* dadurch, dass er eine Gesamtheit betrachtet, bei der die Systeme in der Phasenmannigfaltigkeit zwischen zwei Flächen ($2n-1$ -dimensionalen Mannigfaltigkeiten), die durch zwei Werte ε' und ε'' für die totale Energie charakterisiert sind, eingeschlossen und da mit konstanter Dichte verteilt sind, und dann die zwei einschliessenden Flächen sich bis zum Zusammenfallen einander nähern lässt. Eine so erhaltene Gesamtheit, die auch in statistischem Gleichgewicht ist, nennt er eine *mikrokanonische*.

*Lorentz*⁵²¹⁾ fügt den *Gibbs'schen* Betrachtungen die Annahme hinzu, jeder Körper, an dem wir einen Gleichgewichtszustand beobachten, habe dieselben messbaren Eigenschaften wie ein beliebig aus einer geeigneten (die Anzahl Freiheitsgrade n jedes Systems sehr gross vorausgesetzt) kanonisch oder mikrokanonisch verteilten Systemgesamtheit herausgegriffenes System [nach *Ornstein*⁵²²⁾: das in einer Systemmenge *am meisten vorkommende* System, genauere Definition siehe ebenda]⁵²³⁾, und gelangt

521) *H. A. Lorentz*. Abhandlungen I, Leipzig und Berlin, 1906, p. 287. Diese Annahme entspricht der *Boltzmann'schen* der molekularen Ungeordnetheit (vergl. *a*). Vergl. auch *L. Boltzmann* [b] § 35.

522) *L. S. Ornstein*. Diss. Leiden, 1908.

523) Dieses gilt soweit man nicht, wie z. B. Nr. 50, im System die Abweichungen von dem wahrscheinlichsten Zustande studirt. Man hat in diesem Fall anzunehmen, dass die Werte der messbaren Eigenschaften in einem wirklichen System

damit zum Beweise, dass das kanonische Verteilungsgesetz nicht allein die Grundgesetze der Kinetik: das *Maxwell'sche* Geschwindigkeitsverteilungsgesetz, sowie das *Boltzmann'sche* Verteilungsgesetz für mehratomige Moleküle unter der Wirkung äusserer Kräfte umfasst, sondern auch zum Entropieprinzip der Thermodynamik führt ⁵²⁴).

Die *Gibbs'sche* Methode der statistischen Mechanik wurde von *Ornstein* ⁵²¹) zur Ableitung der Zustandsgleichung angewandt. Diese erfolgt, indem der Druck eines Gases gleich dem Mittelwert des Druckes in einer kanonisch verteilten Menge von aus den Molekülen gebildeten Systemen gesetzt wird, aus

$$p = - \frac{\partial \psi_G}{\partial v}, \text{ wo } e^{-\frac{\psi_G}{\theta_G}} = \int_{\text{alle Phasen.}} e^{-\frac{\varepsilon}{\theta_G}} dp_1 \dots dq_n. \quad (72)$$

Er löste dieses Problem 1. bis zu Φ_{s2} (Nr. 40b) in Gl. (25) für vollkommen elastische harte (Nr. 30b) kugelförmige Moleküle mit einem *van der Waals'schen* Kohäsionsdruck (Nr. 18a), 2. leitete er b_w und a_w in erster Annäherung ab für ebensolche Moleküle und *Boltzmann-van der Waals'sche* Attraktionskräfte (Nr. 30d), siehe Nr. 47c.

d) Die *Gibbs'sche* Methode (c) führt allgemein für ein System mit sehr viel Freiheitsgraden zu denselben Resultaten wie die *Boltzmann'sche* (a und b). Bei einer kanonischen Gesamtheit solcher Systeme liegt nämlich die überaus grosse Mehrheit derselben zwischen zwei sehr dicht benachbarten Flächen (vergl. c) ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ in der Phasenmannigfaltigkeit, und zwar in diesem Gebiet mit konstanter Dichte verteilt, sodass die Mittelwerte für die kanonische Gesamtheit dieselben werden wie für die entsprechende mikrokanonische (c). Wie *Lorentz* ⁵²⁵) zeigt, ist nun wieder die Betrachtung einer mikrokanonischen Gesamtheit der *Boltzmann'schen* Methode äquivalent. *Lorentz* ⁵²⁶) gewinnt so aus der Theorie der mikrokanonischen Gesamt-

unter gegebenen Bedingungen gleich den Mittelwerten derselben in der entsprechenden Gesamtheit sind.

524) Nach *A. Wassmuth*, Wien. Sitz.-Ber. [2a] 117 (1908), p. 1253, soll der Gleichgewichtssatz für die kinetische Energie zweier sich berührender Systeme, zwischen denen kein Energieübergang stattfindet, auf die kanonische Verteilung führen.

525) *H. A. Lorentz*, Physik. ZS. 11 (1910), p. 1257.

526) Den Vorlesungen des Herrn *Lorentz* entnommen, vergl. *J. W. Gibbs* [e] p. 179. Vergl. auch *A. Einstein*, Ann. d. Phys. (4) 11 (1903), p. 170, *P. Debije*, Ann. d. Phys. (4) 33 (1910), p. 441.

Auch die von *Boltzmann*, vergl. Beibl. 5 (1881), p. 403 = Wiss. Abh. 2,

heiten eine der *Gibbs'schen* Darstellung entlehnte Deutung des der *Boltzmann'schen* Methode zu Grunde liegenden Begriffes der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes (eines Makrozustandes, entsprechend einer nicht-individuell-bestimmten Makrokomplexion, vergl. *b* und *a*), indem er

$$W d\varepsilon = \int_{d\varepsilon} dp_1 \dots dp_n \cdot dq_1 \dots dq_n \quad (73)$$

setzt, wo das Integral das Volumen jenes Teiles der von den Flächen ε und $\varepsilon + d\varepsilon$ begrenzten Schicht der Phasenmannigfaltigkeit darstellt, der Phasen entspricht, die dem betreffenden Zustand unterzuordnen sind.

47. Berücksichtigung der Vergrößerung der Stosszahl bei der Annahme Boltzmann-van der Waals'scher Kräfte. 3^e Modifikation von *b_w*. *a*) Im Allgemeinen lässt sich, wenn man Nr. 46*a* entsprechend die Voraussetzung fallen lässt, dass die anziehenden Kräfte sich im Innern des Stoffes heben, aussagen, dass die Moleküle längs gekrümmter Bahnen zum Stoss gelangen, die Bewegungen in der Nähe von einander beschleunigt sind, und den Prinzipien der statistischen Mechanik (Nr. 46) gemäss [besonders Gl. (68)] kleinere Abstände der Moleküle relativ mehr wahrscheinlich sind. Es sind dann *b_w* und *a_w* im Allgemeinen notwendig als Funktionen von *v* und *T* zu setzen. Ob dieses auch mit *R_w* (vergl. Nr. 18*a*) der Fall ist oder nicht, hängt davon ab, ob man die sich genäherten, bzw. Zentralbahnen um einander beschreibenden Moleküle als Doppel- bzw. mehrfachen Molekülen (Konglomeraten) angehörend auffasst und also das Virial ihrer gegenseitigen Attraktionskräfte in die Zustandsgleichung des Konglomerats, welches dann als ein zusammendrückbares Molekül (Nr. 43) zu betrachten ist, eingehen lässt, oder ob man dabei bleibt, die einfachen Moleküle ins Auge zu fassen und das Attraktionsvirial der obengenannten Moleküle in die Hauptzustandsgleichung

p. 582, stammende, von *Einstein*, Physik. ZS. 10 (1909), p. 187, wieder besonders hervorgehobene Definition der Wahrscheinlichkeit des Zustandes mittels einer *Zeitgesamtheit* führt zu denselben Resultaten wie die Betrachtung einer mikrokanonischen Gesamtheit. Vergl. weiter *P. Hertz*, Ann. d. Phys. (4) 33 (1910), p. 225, 537, Amsterdam Akad. Versl. Dez. 1910, p. 824, *L. S. Ornstein*, Amsterdam Akad. Versl. Dez. 1910, p. 809, Jan. 1911, p. 947, Sept. 1911, p. 243, *J. D. van der Waals Jr.*, Ann. d. Phys. (4) 35 (1911), p. 185.

Wegen der Frage, ob sich das statistische Gleichgewicht einstellt, vergl. *J. Kroó*, Ann. d. Phys. (4) 34 (1911), p. 907, *F. Hasenöhr*, Wien Sitz.-Ber. [2a] 120 (1911), p. 923.