

6. *Kinetische Theorie des Wärmegleichgewichtes und des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik; von A. Einstein.*

So gross die Errungenschaften der kinetischen Theorie der Wärme auf dem Gebiete der Gastheorie gewesen sind, so ist doch bis jetzt die Mechanik nicht im stande gewesen, eine hinreichende Grundlage für die allgemeine Wärmetheorie zu liefern, weil es bis jetzt nicht gelungen ist, die Sätze über das Wärmegleichgewicht und den zweiten Hauptsatz unter alleiniger Benutzung der mechanischen Gleichungen und der Wahrscheinlichkeitsrechnung herzuleiten, obwohl Maxwell's und Boltzmann's Theorien diesem Ziele bereits nahe gekommen sind. Zweck der nachfolgenden Betrachtung ist es, diese Lücke auszufüllen. Dabei wird sich gleichzeitig eine Erweiterung des zweiten Hauptsatzes ergeben, welche für die Anwendung der Thermodynamik von Wichtigkeit ist. Ferner wird sich der mathematische Ausdruck für die Entropie vom mechanischen Standpunkt aus ergeben.

§ 1. Mechanisches Bild für ein physikalisches System.

Wir denken uns ein beliebiges physikalisches System darstellbar durch ein mechanisches System, dessen Zustand durch sehr viele Coordinaten p_1, \dots, p_n und die dazu gehörigen Geschwindigkeiten

$$\frac{dp_1}{dt}, \dots, \frac{dp_n}{dt}$$

eindeutig bestimmt sei. Die Energie E derselben bestehe aus zwei Summanden, der potentiellen Energie F und der lebendigen Kraft L . Erstere sei eine Function der Coordinaten allein, letztere eine quadratische Function der

$$-\frac{dp_r}{dt} = p'_r,$$

deren Coefficienten beliebige Function der p sind. Auf die Massen des Systems sollen zweierlei äussere Kräfte wirken.

Die einen seien von einem Potentiale V_a ableitbar und sollen die äusseren Bedingungen (Schwerkraft, Wirkung von festen Wänden ohne thermische Wirkung etc.) darstellen; ihr Potential kann die Zeit explicite enthalten, doch soll seine Ableitung nach derselben sehr klein sein. Die anderen Kräfte seien nicht von einem Potential ableitbar und seien schnell veränderlich. Sie sind als diejenigen Kräfte aufzufassen, welche die Wärmezufuhr bewirken. Wirken solche Kräfte nicht, ist aber V_a explicite von der Zeit abhängig, so haben wir einen adiabatischen Process vor uns.

Wir werden auch statt der Geschwindigkeiten, lineare Functionen derselben, die Momente q_1, \dots, q_n als Zustandsvariable des System einführen, welche durch n Gleichungen von der Form

$$q_\nu = \frac{\partial L}{\partial p'_\nu}$$

definirt sind, wobei L als Function der p_1, \dots, p_n und p'_1, \dots, p'_n zu denken ist.

§ 2. Ueber die Verteilung der möglichen Zustände unter N identischen adiabatischen stationären Systemen, bei nahezu gleichem Energieinhalt.

Seien unendlich viele (N) Systeme gleicher Art vorhanden, deren Energieinhalt zwischen den bestimmten sehr wenig verschiedenen Werten \bar{E} und $\bar{E} + \delta E$ continuirlich verteilt sind. Aeussere Kräfte, welche nicht von einem Potential ableitbar sind, sollen nicht vorhanden sein und V_a möge die Zeit nicht explicite enthalten, sodass das System ein conservatives System ist. Wir untersuchen die Zustandsverteilung, von welcher wir voraussetzen, dass sie stationär sei.

Wir machen die Voraussetzung, dass ausser der Energie $E = L + V_a + V_i$ oder einer Function dieser Grösse, für das einzelne System keine Function der Zustandsvariablen p und q allein vorhanden sei, welche mit der Zeit sich nicht ändert; auch fernerhin seien nur Systeme betrachtet, welche diese Bedingung erfüllen. Unsere Voraussetzung ist gleichbedeutend mit der Annahme, dass die Zustandsverteilung unserer Systeme durch den Wert von E bestimmt sei, und sich aus jeden beliebigen Anfangswerten der Zustandsvariablen, welche nur

unserer Bedingung für den Wert der Energie Genüge leisten, von selbst herstelle. Existirte nämlich für das System noch eine Bedingung von der Art $\varphi(p_1, \dots, q_n) = \text{const.}$, welche nicht auf die Form $\varphi(E) = \text{const.}$ gebracht werden kann, so wäre offenbar durch geeignete Wahl der Anfangsbedingungen zu erzielen, dass für jedes der N Systeme φ einen beliebigen vorgeschriebenen Wert hätte. Da sich diese Werte aber mit der Zeit nicht ändern, so folgt z. B., dass der Grösse $\sum \varphi$, erstreckt über alle Systeme, bei gegebenem Werte von E , durch geeignete Wahl der Anfangsbedingungen, jeder beliebige Wert erteilt werden könnte. $\sum \varphi$ ist nun andererseits aus der Zustandsverteilung eindeutig berechenbar, sodass anderen Werten von $\sum \varphi$ andere Zustandsverteilungen entsprechen. Man ersieht also, dass die Existenz eines zweiten solchen Integrals φ notwendig zur Folge hat, dass durch E allein die Zustandsverteilung noch nicht bestimmt wäre, sondern dass dieselbe notwendig vom Anfangszustande der Systeme abhängen müsste.

Bezeichnet man mit g ein unendlich kleines Gebiet aller Zustandsvariablen $p_1, \dots, p_n, q_1, \dots, q_n$, welches so gewählt sein soll, dass $E(p_1, \dots, q_n)$ zwischen \bar{E} und $\bar{E} + \delta E$ liegt, wenn die Zustandsvariablen dem Gebiete g angehören, so ist die Verteilung der Zustände durch eine Gleichung von folgender Form zu charakterisiren .

$$dN = \psi(p_1, \dots, q_n) \int_g dP_1 \dots dQ_n,$$

dN bedeutet die Anzahl der Systeme, deren Zustandsvariable zu einer bestimmten Zeit dem Gebiete g zugehören. Die Gleichung sagt die Bedingung aus, dass die Verteilung stationär ist.

Wir wählen nun ein solches unendlich kleines Gebiet G . Die Anzahl der Systeme, deren Zustandsvariable zu irgend einer bestimmten Zeit $t = 0$ dem Gebiete G angehören, ist dann

$$dN = \psi(P_1, \dots, Q_n) \int_G dP_1 \dots dQ_n,$$

wobei die grossen Buchstaben die Zugehörigkeit der abhängigen Variablen zur Zeit $t = 0$ andeuten sollen.

Wir lassen nun die beliebige Zeit t verstreichen. Besaß ein System in $t=0$ die bestimmten Zustandsvariablen P_1, \dots, Q_n , so besitzt es zur Zeit $t=t$ die bestimmten Zustandsvariablen p_1, \dots, q_n . Die Systeme, deren Zustandsvariablen in $t=0$ dem Gebiete G angehörten, und zwar nur diese, gehören zur Zeit $t=t$ einem bestimmten Gebiete g an, sodass also die Gleichung gilt:

$$dN = \psi(p_1, \dots, q_n) \int_g \cdot$$

Für jedes derartige System gilt aber der Satz von Liouville, welcher die Form hat:

$$\int dP_1, \dots, dQ_n = \int dp_1, \dots, dq_n.$$

Aus den drei letzten Gleichungen folgt

$$\psi(P_1, \dots, Q_n) = \psi(p_1, \dots, q_n).^1)$$

ψ ist also eine Invariante des Systems, welche nach dem obigen die Form haben muss $\psi(p_1, \dots, q_n) = \psi^*(E)$. Für alle betrachteten Systeme ist aber $\psi^*(E)$ nur unendlich wenig verschieden von $\psi^*(\bar{E}) = \text{const.}$, und unsere Zustandsgleichung lautet einfach

$$dN = A \int_g dp_1, \dots, dq_n,$$

wobei A eine von den p und q unabhängige Grösse bedeutet.

§ 3. Ueber die (stationäre) Wahrscheinlichkeit der Zustände eines Systems S , das mit einem System Σ von relativ unendlich grosser Energie mechanisch verbunden ist.

Wir betrachten wieder unendlich viele (N) mechanische Systeme, deren Energie zwischen zwei unendlich wenig verschiedenen Grenzen \bar{E} und $\bar{E} + \delta \bar{E}$ liege. Jedes solche mechanische System sei wieder eine mechanische Verbindung eines Systems S mit den Zustandsvariablen p_1, \dots, q_n und eines Systems Σ mit den Zustandsvariablen π_1, \dots, π_n . Der Ausdruck für die Gesamtenergie beider Systeme soll so beschaffen sein, dass jene Terme der Energie, welche durch Einwirkung der Massen eines Teilsystems auf die des anderen Teilsystems

1) Vgl. L. Boltzmann, Gastheorie, II. Teil. § 32 u. § 37.

hinzukommen, gegen die Energie E des Teilsystems S zu vernachlässigen seien. Ferner sei die Energie H des Teilsystems Σ unendlich gross gegen E . Bis auf unendlich Kleines höherer Ordnung lässt sich dann setzen:

$$E = H + E.$$

Wir wählen nun ein in allen Zustandsvariablen $p_1 \dots q_n, \pi_1 \dots \chi_n$ unendlich kleines Gebiet g , welches so beschaffen sei, dass E zwischen den constanten Werten \bar{E} und $\bar{E} + \delta \bar{E}$ liege. Die Anzahl dN der Systeme, deren Zustandsvariablen dem Gebiet g angehören, ist dann nach dem Resultate des vorigen Paragraphen:

$$dN = A \int_g dp_1 \dots d\chi_n.$$

Wir bemerken nun, dass es in unserem Belieben steht, statt A irgend eine stetige Function der Energie zu setzen, welche für $E = \bar{E}$ den Wert A annimmt. Dadurch ändert sich nämlich unser Resultat nur unendlich wenig. Als diese Function wählen wir $A' \cdot e^{-2hE}$, wobei h eine vorläufig beliebige Constante bedeutet, über welche wir bald verfügen werden. Wir schreiben also:

$$dN = A' \int_g e^{-2hE} dp_1 \dots d\chi_n.$$

Wir fragen nun: Wie viele Systeme befinden sich in Zuständen, sodass p_1 zwischen p_1 und $p_1 + dp_1$, p_2 bez. p_2 und $p_2 + dp_2 \dots q_n$ zwischen q_n und $q_n + dq_n$, $\pi_1 \dots \chi_n$ aber beliebige, mit den Bedingungen unserer Systeme verträgliche Werte besitzen? Nennt man diese Anzahl dN' , so erhält man:

$$dN' = A' e^{-2hE} dp_1 \dots dq_n \int e^{-2hH} d\pi_1 \dots d\chi_n.$$

Die Integration erstreckt sich dabei auf jene Werte der Zustandsvariablen, für welche H zwischen $\bar{E} - E$ und $\bar{E} - E + \delta \bar{E}$ liegt. Wir behaupten nun, der Wert von h sei auf eine und nur eine Weise so zu wählen, dass das in unserer Gleichung auftretende Integral von E unabhängig wird.

Das Integral $\int e^{-2hH} d\pi_1 \dots d\chi_n$, wobei die Grenzen der Integration durch die Grenzen E und $E + \delta E$ bestimmt sein mögen, ist nämlich bei bestimmtem δE offenbar lediglich

Function von E allein; nennen wir dieselbe $\chi(E)$. Dass in dem Ausdruck für dN' auftretende Integral lässt sich dann in der Form schreiben:

$$\chi(\bar{E} - E).$$

Da nun E gegen \bar{E} unendlich klein ist, so lässt sich dies bis auf unendlich Kleines höherer Ordnung in der Form schreiben:

$$\chi(\bar{E} - E) = \chi(\bar{E}) - E\chi'(\bar{E}).$$

Die notwendige und hinreichende Bedingung dafür, dass jenes Integral von E unabhängig ist, lautet also

$$\chi'(\bar{E}) = 0.$$

Nun lässt sich aber setzen

$$\chi(E) = e^{-2hE} \cdot \omega(E),$$

wobei $\omega(E) = \int d\pi_1 \dots d\chi_n$, erstreckt über alle Werte der Variablen, deren Energiefunktion zwischen E und $E + \delta E$ liegt.

Die gefundene Bedingung für h nimmt also die Form an:

$$e^{-2h\bar{E}} \cdot \omega(\bar{E}) \cdot \left\{ -2h + \frac{\omega'(\bar{E})}{\omega(\bar{E})} \right\} = 0,$$

oder

$$h \doteq \frac{1}{2} \frac{\omega'(\bar{E})}{\omega(\bar{E})}.$$

Es giebt also stets einen und nur einen Wert für h , welcher die gefundenen Bedingungen erfüllt. Da ferner, wie im nächsten Paragraphen gezeigt werden soll, $\omega(E)$ und $\omega'(E)$ stets positiv sind, ist auch h stets eine positive Grösse.

Wählen wir h in dieser Weise, so reducirt sich das Integral auf eine von E unabhängige Grösse, sodass wir für die Zahl der Systeme, deren Variablen $p_1 \dots q_n$ in den bezeichneten Grenzen liegen, den Ausdruck erhalten

$$dN' = A'' e^{-2hE} \cdot dp_1 \dots dq_n.$$

Dies ist also auch bei anderer Bedeutung von A'' der Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit, dass die Zustandsvariablen eines mit einem System von relativ unendlich grosser Energie mechanisch verbundenen Systems zwischen unendlich nahen Grenzen liegen, wenn der Zustand stationär geworden ist.

§ 4. Beweis dafür, dass die Grösse h positiv ist.

Sei $\varphi(x)$ eine homogene, quadratische Function der Variablen $x_1 \dots x_n$. Wir betrachten die Grösse $z = \int d x_1 \dots d x_n$, wobei die Integrationsgrenzen dadurch bestimmt sein mögen, dass $\varphi(x)$ zwischen einem gewissen Wert y und $y + \Delta$ liege, wobei Δ eine Constante sei. Wir behaupten, dass z , welches allein von y Function ist, stets mit wachsendem y zunimmt, wenn $n > 2$.

Führen wir die neuen Variablen ein $x_1 = \alpha x_1' \dots x_n = \alpha x_n'$, wobei $\alpha = \text{const.}$, dann ist:

$$z = \alpha^n \int d x_1' \dots d x_n'.$$

Ferner erhalten wir $\varphi(x) = \alpha^2 \varphi(x')$.

Die Integrationsgrenzen des gewonnenen Integrals lauten also für $\varphi(x')$

$$\frac{y}{\alpha^2} \quad \text{und} \quad \frac{y}{\alpha^2} + \frac{\Delta}{\alpha^2}.$$

Ist ferner Δ unendlich klein, was wir annehmen, so erhalten wir

$$z = \alpha^{n-2} \int d x_1' \dots d x_n'.$$

Hierbei ist y' zwischen den Grenzen

$$\frac{y}{\alpha^2} \quad \text{und} \quad \frac{y}{\alpha^2} + \Delta.$$

Obige Gleichung lässt sich auch schreiben

$$z(y) = \alpha^{n-2} z\left(\frac{y}{\alpha^2}\right).$$

Wählt man α positiv und $n > 2$, so ist also stets

$$\frac{z(y)}{z\left(\frac{y}{\alpha^2}\right)} > 1,$$

was zu beweisen war.

Dieses Resultat benutzen wir, um zu beweisen, dass h positiv ist.

Wir fanden

$$h = \frac{1}{2} \frac{\omega'(\mathbb{E})}{\omega(\mathbb{E})},$$

wobei

$$\omega(\mathbb{E}) = \int d p_1 \dots d q_n,$$

und E zwischen E und $E + \delta E$. $\omega(E)$ ist der Definition nach notwendig positiv, wir haben nur zu zeigen, dass auch $\omega'(E)$ stets positiv ist.

Wir wählen E_1 und E_2 , sodass $E_2 > E_1$; und beweisen, dass $\omega(E_2) > \omega(E_1)$ und zerlegen $\omega(E_1)$ in unendlich viele Summanden von der Form

$$d(\omega(E_1)) = d p_1 \dots d p_n \int d q_1 \dots d q_n.$$

Bei dem angedeuteten Integral besitzen die p bestimmte und zwar solche Werte, dass $V \leqq E_1$. Die Integrationsgrenzen des Integrals sind so charakterisiert, dass L zwischen $E_1 - V$ und $E_1 + \delta E - V$ liegt.

Jedem unendlich kleinen derartigen Summanden entspricht aus $\omega(E_2)$ ein Term von der Grösse

$$d[\omega(E_2)] = d p_1 \dots d p_n \int d q_1 \dots d q_n,$$

wobei die p und $d p$ die nämlichen Werte haben wie in $d[\omega(E_1)]$, L aber zwischen den Grenzen $E_2 - V$ und $E_2 - V + \delta E$ liegt.

Es ist also nach dem eben bewiesenen Satze

$$d[\omega(E_2)] > d[\omega(E_1)].$$

Folglich

$$\sum d[\omega(E_2)] > \sum d[\omega(E_1)],$$

wobei \sum über alle entsprechende Gebiete der p zu erstrecken ist.

Es ist aber

$$\sum d[\omega(E_1)] = \omega(E_1),$$

wenn das Summenzeichen über alle p erstreckt wird, sodass

$$V \leqq E_1.$$

Ferner ist

$$\sum d[\omega(E_2)] < \omega(E_2),$$

weil das Gebiet der p , welches durch die Gleichung

$$V \leqq E_2$$

bestimmt wird, das durch die Gleichung

$$V \leqq E_1$$

definirte Gebiet vollständig in sich einschliesst.

§ 5. Ueber das Temperaturlgleichgewicht.

Wir wählen nun ein System S von ganz bestimmter Beschaffenheit und nennen es Thermometer. Es stehe mit dem System Σ von relativ unendlich grosser Energie in mechanischer Wechselwirkung. Ist der Zustand des Ganzen stationär, so ist der Zustand des Thermometers durch die Gleichung definiert

$$dW = A e^{-2hE} dp_1 \dots dq_n,$$

wobei dW die Wahrscheinlichkeit dafür bedeutet, dass die Werte der Zustandsvariablen des Thermometers innerhalb der angedeuteten Grenzen liegen. Dabei besteht zwischen den Constanten A und h die Gleichung

$$1 = A \cdot \int e^{-2hE} dp_1 \dots dq_n,$$

wobei die Integration über alle möglichen Werte der Zustandsvariablen erstreckt ist. Die Grösse h bestimmt also den Zustand des Thermometers vollkommen. Wir nennen h die Temperaturfunction, indem wir bemerken, dass nach dem Gesagten jede an dem System S beobachtbare Grösse H Function von h allein sein muss, solange V_a unverändert bleibt, was wir angenommen haben. Die Grösse h aber hängt lediglich vom Zustande des Systems Σ ab (§ 3), ist also unabhängig davon, wie Σ mit S thermisch verbunden ist. Es folgt daraus unmittelbar der Satz: Ist ein System Σ mit zwei unendlich kleinen Thermometern S und S' verbunden, so kommt diesen beiden Thermometern dieselbe Grösse h zu. Sind S und S' identische Systeme, so kommt ihnen auch noch derselbe Wert der beobachtbaren Grösse H zu.

Wir führen nun nur identische Thermometer S ein und nennen H das beobachtbare Temperaturmaass. Wir erhalten also den Satz: Das an S beobachtbare Temperaturmaass H ist unabhängig von der Art, wie Σ mit S mechanisch verbunden ist; die Grösse H bestimmt h , dieses die Energie E des Systems Σ und diese dessen Zustand nach unserer Voraussetzung.

Aus dem Bewiesenen folgt sofort, dass zwei Systeme Σ_1 und Σ_2 im Falle mechanischer Verbindung kein im statio-

nären Zustand befindliches System bilden können, wenn nicht zwei mit ihnen verbundene Thermometer S gleiches Temperaturmaass oder, was dasselbe bedeutet, sie selbst gleiche Temperaturfunction besitzen. Da der Zustand der Systeme Σ_1 und Σ_2 durch die Grössen h_1 und h_2 oder H_1 und H_2 vollständig definiert wird, so folgt, dass das Temperaturgleichgewicht lediglich durch die Bedingungen $h_1 = h_2$ oder $H_1 = H_2$ bestimmt sein kann.

Es bleibt jetzt noch übrig, zu zeigen, dass zwei Systeme von gleicher Temperaturfunction h (oder gleichem Temperaturmaass H) mechanisch verbunden werden können zu einem einzigen System von gleicher Temperaturfunction.

Seien zwei mechanische Systeme Σ_1 und Σ_2 mechanisch zu einem System verschmolzen, so jedoch, dass die Terme der Energie unendlich klein sind, welche Zustandsvariablen beider Systeme enthalten. Sowohl Σ_1 als Σ_2 seien verknüpft mit einem unendlich kleinen Thermometer S . Die Angaben H_1 und H_2 desselben sind bis auf unendlich Kleines jedenfalls dieselben, weil sie sich nur auf verschiedene Stellen, eines einzigen, im stationären Zustande befindlichen Systems beziehen. Ebenso natürlich die Grössen h_1 und h_2 . Wir denken uns nun unendlich langsam die beiden Systemen gemeinsame Terme der Energie gegen Null hin abnehmen. Hierbei ändern sich sowohl die Grössen H und h , als auch die Zustandsverteilungen beider Systeme unendlich wenig, da diese allein durch die Energie bestimmt sind. Ist dann die vollständige mechanische Trennung von Σ_1 und Σ_2 ausgeführt, so bleiben gleichwohl die Beziehungen

$$H_1 = H_2, \quad h_1 = h_2$$

bestehen und die Zustandsverteilung ist unendlich wenig verändert. H_1 und h_1 beziehen sich aber nur mehr auf Σ_1 , H_2 und h_2 nur mehr auf Σ_2 . Unser Process ist streng umkehrbar, da er sich aus einer Aufeinanderfolge von stationären Zuständen zusammensetzt. Wir erhalten also den Satz:

Zwei Systeme von der gleichen Temperaturfunction h lassen sich zu einem einzigen System von der Temperaturfunction h verknüpfen, sodass sich deren Zustandsverteilung unendlich wenig ändert.

Gleichheit der Grössen h ist also die notwendige und hinreichende Bedingung für die stationäre Verknüpfung (Wärmegleichgewicht) zweier Systeme. Daraus folgt sofort: Sind die Systeme Σ_1 und Σ_2 , und die Systeme Σ_1 und Σ_3 stationär mechanisch verknüpfbar (im Wärmegleichgewichte), so sind es auch Σ_2 und Σ_3 .

Ich will hier bemerken, dass wir bis jetzt von der Voraussetzung, dass unsere Systeme mechanische seien, nur insofern Gebrauch gemacht haben, als wir den Liouville'schen Satz und das Energieprincip verwendet haben. Wahrscheinlich lassen sich die Fundamente der Wärmetheorie für noch weit allgemeiner definirte Systeme entwickeln. Solches wollen wir hier jedoch nicht versuchen, sondern uns auf die mechanischen Gleichungen stützen. Die wichtige Frage, inwiefern sich der Gedankengang von dem benutzten Bilde loslösen und verallgemeinern lässt, werden wir hier nicht behandeln.

§ 6. Ueber die mechanische Bedeutung der Grösse h .¹⁾

Die lebendige Kraft L eines Systems ist eine homogene quadratische Function der Grössen q . Durch eine lineare Substitution lassen sich stets Variable r einführen, sodass die lebendige Kraft in der Form erscheint

$$L = \frac{1}{2}(\alpha_1 r_1^2 + \alpha_2 r_2^2 + \dots + \alpha_n r_n^2)$$

und dass

$$\int d q_1 \dots d q_n = \int d r_1 \dots d r_n,$$

wenn man die Integrale über entsprechende unendlich kleine Gebiete ausdehnt. Die Grössen r nennt Boltzmann Momentoide. Die mittlere lebendige Kraft, welche einer Momentoide entspricht, wenn das System mit einem anderen, von viel grösserer Energie, ein System bildet, nimmt die Form an:

$$\frac{\int A'' e^{-2h[V + \alpha_1 r_1^2 + \alpha_2 r_2^2 + \dots + \alpha_n r_n^2]} \cdot \frac{\alpha_r r_r^2}{2} \cdot d p_1 \dots d p_n \cdot d r_1 \dots d r_n}{\int A'' e^{-2h[V + \alpha_1 r_1^2 + \alpha_2 r_2^2 + \dots + \alpha_n r_n^2]} \cdot d p_1 \dots d p_n \cdot d r_1 \dots d r_n} = \frac{1}{4h}.$$

¹⁾ Vgl. L. Boltzmann, Gastheorie, II. Teil, §§ 33, 34, 42.

Die mittlere lebendige Kraft aller Momentoiden eines Systems ist also dieselbe und gleich:

$$\frac{1}{4} h = \frac{L}{n},$$

wobei L die lebendige Kraft des Systems bedeutet.

§ 7. Ideale Gase. Absolute Temperatur.

Die entwickelte Theorie enthält als speciellen Fall die Maxwell'sche Zustandsverteilung der idealen Gase. Verstehen wir nämlich in § 3 unter dem System S ein Gasmolecül, unter Σ die Gesamtheit aller anderen, so folgt für die Wahrscheinlichkeit, dass die Werte der Variablen $p_1 \dots q_n$ von S in einem in Bezug auf alle Variablen unendlich kleinen Gebiet g liegen, der Ausdruck

$$dW = A e^{-2hE} \int_g dp_1 \dots dq_n.$$

Auch erkennt man sogleich aus unserem, für die Grösse h in § 3 gefundenen Ausdruck, dass die Grösse h bis auf unendlich Kleines die nämliche wäre für ein Gasmolecül anderer Art, welches in dem Systeme vorkommt, in dem die Systeme Σ , welche h bestimmen, für beide Molecüle bis auf unendlich Kleines identisch sind. Damit ist die verallgemeinerte Maxwell'sche Zustandsverteilung für ideale Gase erwiesen. —

Ferner folgt sofort, dass die mittlere lebendige Kraft der Schwerpunktsbewegung eines Gasmolecüles, welches in einem System S vorkommt, den Wert $3/4 h$ besitzt, weil dieselbe dre Momentoiden entspricht. Nun lehrt die kinetische Gastheorie dass diese Grösse proportional dem vom Gase bei konstanter Volumen ausgeübten Druck ist. Setzt man diesen definitions gemäss der absoluten Temperatur T proportional, so hat man eine Beziehung von der Form

$$\frac{1}{4} h = \kappa \cdot T = \frac{1}{2} \frac{\omega(\bar{E})}{\omega'(\bar{E})},$$

wobei κ eine universelle Constante, ω die in § 3 eingeführte Function bedeutet.

§ 8. Der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie als Folgerung der mechanischen Theorie.

Wir betrachten ein gegebenes physikalisches System S als mechanisches System mit den Coordinaten $p_1 \dots p_n$. Als Zustandsvariable in demselben führen wir ferner die Grössen

$$\frac{dp_1}{dt} = p_1' \dots \frac{dp_n}{dt} = p_n'$$

ein. $P_1 \dots P_n$ seien die äusseren Kräfte, welche die Coordinaten des Systems zu vergrössern streben. V , sei die potentielle Energie des Systems, L dessen lebendige Kraft, welche eine homogene quadratische Function der p' ist. Die Bewegungsgleichungen von Lagrange nehmen für ein solches System die Form an

$$\frac{\partial (V_i - L)}{\partial p_r} + \frac{d}{dt} \left[\frac{\partial L}{\partial p_r'} \right] - P_r = 0, \quad (r = 1, \dots, n).$$

Die äusseren Kräfte setzen sich aus zweierlei Kräften zusammen. Die einen, $P_r^{(1)}$, sind diejenigen Kräfte, welche die Bedingungen des Systems darstellen, und von einem Potential ableitbar sind, welches nur Function der $p_1 \dots p_n$ ist (adiabatische Wände, Schwerkraft etc.):

$$P_r^{(1)} = \frac{\partial V_a}{\partial p_r}.$$

Da wir Processe zu betrachten haben, welche mit unendlicher Annäherung aus stationären Zuständen bestehen, haben wir anzunehmen, dass V_a die Zeit zwar explicite enthalte, dass aber die partiellen Ableitungen der Grössen $\partial V_a / \partial p_r$ nach der Zeit unendlich klein seien.

Die anderen Kräfte, $P_r^{(2)} = \Pi_r$, seien nicht von einem Potential ableitbar, welches nur von den p_r abhängt. Die Kräfte Π_r stellen die Kräfte dar, welche die Wärmezufuhr vermitteln.

Setzt man $V_a + V_i = U$, so gehen die Gleichungen (1) über in

$$\Pi_r = \frac{\partial (U - L)}{\partial p_r} + \frac{d}{dt} \left\{ \frac{\partial L}{\partial p_r'} \right\}.$$

Die Arbeit, welche durch die Kräfte Π_r in der Zeit dt dem System zugeführt wird, ist dann die Darstellung der vom

System S während dt aufgenommenen Wärmemenge dQ , welche wir im mechanischen Maass messen wollen.

$$dQ = \sum \Pi, dp_\nu = \sum \frac{\partial V}{\partial p_\nu} dp_\nu - \sum \frac{\partial L}{\partial p_\nu} dp_\nu + \sum \frac{dp_\nu}{dt} \frac{d}{dt} \left\{ \frac{\partial L}{\partial p_\nu} \right\} dt.$$

Da aber

$$\sum p'_\nu \frac{d}{dt} \left\{ \frac{\partial L}{\partial p'_\nu} \right\} dt = d \sum p'_\nu \frac{\partial L}{\partial p'_\nu} - \sum \frac{\partial L}{\partial p'_\nu} dp'_\nu$$

fernern

$$\sum \frac{\partial L}{\partial p'_\nu} dp'_\nu = 2L, \quad \sum \frac{\partial L}{\partial p'_\nu} dp'_\nu + \sum \frac{\partial L}{\partial p'_\nu} dp'_\nu = dL,$$

so ist

$$dQ = \sum \frac{\partial V}{\partial p_\nu} dp_\nu + dL.$$

Da ferner

$$T = \frac{1}{4\pi h} = \frac{L}{n\pi},$$

so ist

$$(1) \quad \frac{dQ}{T} = n\kappa \frac{dL}{L} + 4\pi h \sum \frac{\partial V}{\partial p_\nu} dp_\nu.$$

Wir beschäftigen uns nun mit dem Ausdruck

$$\sum \frac{\partial V}{\partial p_\nu} dp_\nu.$$

Derselbe stellt die Zunahme des Systems an potentieller Energie dar, welche stattfinden würde während der Zeit dt , wenn V nicht explicite von der Zeit abhängig wäre. Das Zeitelement dt sei so gross gewählt, dass an die Stelle jener Summe deren Mittelwert für unendlich viele gleichtemperirte Systeme S gesetzt werden kann, aber doch so klein, dass die expliciten Aenderungen von h und V nach der Zeit unendlich klein seien.

Unendlich viele Systeme S im stationären Zustande, welche alle identische h und V besitzen, mögen übergehen in neue stationäre Zustände, welche durch die allen gemeinsamen Werte $h + \delta h$, $V + \delta V$ charakterisiert sein mögen. „ δ “ bezeichne allgemein die Aenderung einer Grösse beim Uebergang des Systems in den neuen Zustand; das Zeichen „ d “ bezeichne nicht mehr die Aenderung mit der Zeit, sondern Differentiale bestimmter Integrale. —

Die Anzahl der Systeme, deren Zustandsvariable vor der Änderung innerhalb des unendlich kleinen Gebietes g sich befinden, ist durch die Formel gegeben

$$dN = A e^{-2\hbar(V+L)} \int dp_1 \dots dp_n,$$

dabei steht es in unserer Willkür, für jedes gegebene \hbar und V die willkürliche Constante von V so zu wählen, dass die Constante A der Einheit gleich wird. Wir wollen dies thun, um die Rechnung einfacher zu gestalten, und die so genauer definierte Function V^* nennen.

Man sieht nun leicht, dass die von uns gesuchte Grösse den Wert erhält:

$$(2) \quad \sum \frac{\partial V^*}{\partial p_n} dp_n = -\frac{1}{N} \int \delta\{e^{-2\hbar(V^*+L)}\} \cdot V^* dp_1 \dots dp_n,$$

wobei die Integration über alle Werte der Variablen zu erstrecken ist. Dieser Ausdruck stellt nämlich die Vermehrung der mittleren potentiellen Energie des Systems dar, welche einträte, wenn zwar die Zustandsverteilung sich gemäss δV^* und δh änderte, V aber sich nicht explicite veränderte.

Ferner erhalten wir:

$$(3) \quad \left\{ \begin{array}{l} 4\pi\hbar \sum \frac{\partial V}{\partial p_\nu} dp_\nu = 4\pi \frac{1}{N} \int \delta\{e^{-2\hbar(V^*+L)}\} \cdot h \cdot V \cdot dp_1 \dots dp_n \\ = 4\pi \delta[h \bar{V}] - \frac{4\pi}{N} \int e^{-2\hbar(V^*+L)} \delta[h \bar{V}] \\ \quad dp_1 \dots dp_n. \end{array} \right.$$

Die Integrationen sind hier und im Folgenden über alle möglichen Werte der Variablen zu erstrecken. Ferner hat man zu bedenken, dass die Anzahl der betrachteten Systeme sich nicht ändert. Dies liefert die Gleichung:

$$\text{oder} \quad \int \delta(e^{-2\hbar(V^*+L)}) dp_1 \dots dp_n = 0,$$

$$\int e^{-2\hbar(V^*+L)} \delta(h \bar{V}) dp_1 \dots dp_n + \delta h \int e^{-2\hbar(V^*+L)} \delta(L) \\ \quad dp_1 \dots dp_n = 0,$$

oder

$$(4) \quad \frac{4\pi}{N} \int e^{-2\hbar(V^*+L)} \delta(h \bar{V}) dp_1 \dots dp_n + 4\pi \bar{L} \delta h = 0.$$

\bar{V} und \bar{L} bezeichnen die Mittelwerte der potentiellen Energie und der lebendigen Kraft der N -Systeme. Durch Addition von (3) und (4) erhält man:

$$4\pi h \sum \frac{\delta V^*}{\delta p_r} dp_r = 4\pi \delta [h \bar{V}] + 4\pi \bar{L} \cdot \delta h,$$

oder, weil

$$h = \frac{n}{4\bar{L}}, \quad \delta h = -\frac{n}{4\bar{L}^2} \cdot \delta \bar{L},$$

$$4\pi h \sum \frac{\delta V^*}{\delta p_r} dp_r = 4\pi \delta [h \bar{V}] - n\pi \cdot \frac{\delta \bar{L}}{\bar{L}}.$$

Setzt man diese Formel in (1) ein, so erhält man

$$\frac{d Q}{T} = \delta [4\pi h \bar{V}^*] = \delta \left[\frac{V^*}{T} \right].$$

dQ/T ist also ein vollständiges Differential. Da

$$\frac{\bar{L}}{T} = n\pi, \quad \text{also} \quad \delta \left(\frac{L}{T} \right) = 0$$

ist, so lässt sich auch setzen

$$\frac{d Q}{T} = \delta \left(\frac{E^*}{T} \right).$$

E^*/T ist also bis auf eine willkürliche additive Constante der Ausdruck für die Entropie des Systems, wobei $E^* = V^* + L$ gesetzt ist. Der zweite Hauptsatz erscheint also als notwendige Folge des mechanischen Weltbildes.

§ 9. Berechnung der Entropie.

Der für die Entropie ϵ gefundene Ausdruck $\epsilon = E^*/T$ ist nur scheinbar so einfach, da E^* aus den Bedingungen des mechanischen Systems erst berechnet werden muss. Es ist nämlich

$$E^* = E + E_0,$$

wobei E unmittelbar gegeben, E_0 aber durch die Bedingung

$$\int e^{-2h(E-E_0)} dp_1 \dots dq_n = N$$

als Function von E und h zu bestimmen ist. Man erhält so:

$$\epsilon = \frac{E^*}{T} = \frac{E}{T} + 2\pi \log \left\{ \int e^{-2hE} dp_1 \dots dq_n \right\} + \text{const.}$$

In dem so gefundenen Ausdruck ist die der Grösse E zuzufügende willkürliche Constante ohne Einfluss auf das Resultat, und das als „const“ bezeichnete dritte Glied ist von V und T unabhängig.

Der Ausdruck für die Entropie ε ist darum merkwürdig, weil er lediglich von E und T abhängt, die specielle Form von E als Summe potentieller Energie und lebendiger Kraft aber nicht mehr hervortreten lässt. Diese Thatsache lässt vermuten, dass unsere Resultate allgemeiner sind als die benutzte mechanische Darstellung, zumal der in § 3 für h gefundene Ausdruck dieselbe Eigenschaft aufweist.

§ 10. Erweiterung des zweiten Hauptsatzes.

Ueber die Natur der Kräfte, welche dem Potential V_a entsprechen, brauchte nichts vorausgesetzt zu werden, auch nicht, dass solche Kräfte in der Natur vorkommen. Die mechanische Theorie der Wärme verlangt also, dass wir zu richtigen Resultaten gelangen, wenn wir das Carnot'sche Prinzip auf ideale Processe anwenden, welche aus den beobachteten durch Einführung beliebiger V_a erzeugt werden können. Natürlich haben die aus der theoretischen Betrachtung jener Processe gewonnenen Resultate nur dann reale Bedeutung, wenn in ihnen die idealen Hülfskräfte V_a nicht mehr vorkommen.

Bern, Juni 1902.

(Eingegangen 26. Juni 1902.)