13. *Ueber einen Satz der Dynamik und die mechanische Wärmetheorie; von E. Zermelo.*

Im zweiten Kapitel der Poincaré'schen Preisschrift über das Dreikörperproblem[1]) findet sich ein Satz bewiesen, aus welchem hervorgeht, dass die verbreiteten Vorstellungen von der Wärmebewegung der Molecüle, wie sie z. B. der kinetischen Gastheorie zu Grunde liegen, einer wesentlichen Abänderung bedürften, um mit dem thermodynamischen Hauptsatze von der Vermehrung der Entropie vereinbar zu werden. Dieses Poincaré'sche Theorem sagt aus, *dass in einem System von materiellen Punkten unter Einwirkung von Kräften, die allein von der Lage im Raume abhängen, im allgemeinen ein einmal angenommener durch Configuration und Geschwindigkeiten charakterisirter Bewegungszustand im Laufe der Zeit, wenn auch nicht genau, so doch mit beliebiger Annäherung noch einmal, ja beliebig oft wiederkehren muss, vorausgesetzt, dass die Coordinaten, sowie die Geschwindigkeiten nicht ins Unendliche wachsen.* In einem solchen System sind daher, von singulären Anfangszuständen abgesehen, *irreversible Vorgänge unmöglich*, es kann keine eindeutige und stetige Function der Zustandsgrössen wie die Entropie fortwährend zunehmen, da jeder endlichen Zunahme bei der Rückkehr in den Anfangszustand wieder eine Abnahme entsprechen müsste. Hr. Poincaré bedient sich in der genannten Abhandlung seines Satzes zu astronomischen Erörterungen über die Stabilität des Sonnensystemes, er scheint aber seine Anwendbarkeit auf Systeme von Molecülen oder Atomen und damit auf die mechanische Wärmetheorie nicht bemerkt zu haben, wiewohl er gerade den Grundfragen der Thermodynamik besonderes Interesse zugewandt und auf einem anderen Wege den Nachweis versucht hat, dass die irreversiblen Vorgänge aus der v. Helmholtz'-schen Theorie der „monocyclischen Systeme“ nicht immer

1) Poincaré, „Sur les équations de la dynamique et le problème des trois corps“, Acta Mathematica **13.** p. 1—270. 1890; der betreffende Satz p. 67—72.

erklärt werden können.[1]) Um nun das Studium der umfangreichen und vielen Physikern schwerer zugänglichen Poincaré'schen Arbeit nicht voraussetzen zu müssen, schicke ich einen möglichst einfachen Beweis des angeführten Satzes voraus.

Sei N die Anzahl der materiellen Punkte und werden die $n = 6N$ Zustandsgrössen, d. h. die $3N$ Coordinaten und $3N$ Geschwindigkeitscomponenten mit $x_1, x_2, \ldots x_n$ bezeichnet, so sind die nach der Zeit genommenen Differentialquotienten der ersteren identisch mit den entsprechenden Geschwindigkeitscomponenten, die Ableitungen der letzteren aber, d. h. die Beschleunigungscomponenten, die Kräfte, nach unserer Annahme eindeutige und stetige Functionen der Coordinaten. Jene sind also von den Coordinaten, diese von den Geschwindigkeiten unabhängig, und die Differentialgleichungen der Bewegung sind von der Form

$$(1) \qquad \begin{cases} \dfrac{d x_\mu}{d t} = X_\mu (x_1, x_2, \ldots x_n) \\ (\mu = 1, 2, \ldots n), \end{cases}$$

wo keine der Functionen X_μ die entsprechende Variable x_μ selbst enthält, sodass die Beziehung besteht:

$$(2) \qquad \frac{\partial X_1}{\partial x_1} + \frac{\partial X_2}{\partial x_2} + \ldots + \frac{\partial X_n}{\partial x_n} = 0.$$

In einem solchen Systeme (1) von Differentialgleichungen erster Ordnung entspricht einem beliebigen Anfangszustand P_0:

$$x_1 = \xi_1, \quad x_2 = \xi_2 \ldots x_n = \xi_n, \quad (t = t_0)$$

ein bestimmter veränderter Zustand P zur Zeit t, ausgedrückt durch die Integralgleichungen von (1):

$$(3) \qquad \begin{cases} x_\mu = \varphi_\mu (t - t_0, \ \xi_1, \ \xi_2, \ldots \xi_n), \\ (\mu = 1, 2, \ldots n), \end{cases}$$

wo die φ_μ eindeutige und stetige Functionen ihrer sämmtlichen Argumente sind, die, unabhängig von der Wahl des Zeitanfanges t_0, durch die Functionen X_μ allein bestimmt werden. Diese Beziehungen gelten eben so gut für vorhergehende wie für nachfolgende Zeiten, d. h. eben so gut für

1) Poincaré, Compt. rend. **108.** p. 550—552. 1889; „Vorles. über Thermodynamik", p. 294—296.

negative wie für positive Werthe von $t - t_0$; der Anfangszustand P_0 ist eine beliebige, willkürlich hervorgehobene Phase der Bewegung, die nicht immer zeitlich voranzugehen braucht. Ebenso entspricht auch einem stetig ausgedehnten *Gebiet* g_0 von Anfangszuständen, ausdrückbar durch Beziehungen der Form:

$$F(\xi_1, \ldots \xi_n) < 0,$$

ein bestimmtes verändertes Gebiet $g = g_t$ zur Zeit t und somit auch dem über g_0 erstreckten $n$fachen Integrale

$$\gamma_0 = \int d\xi_1 \, d\xi_2 \ldots d\xi_n,$$

das wir als die „*Ausdehnung*" von g_0 bezeichnen wollen, im allgemeinen eine andere Ausdehnung von g

$$\gamma = \int dx_1 \, dx_2 \ldots dx_n.$$

In dem besonderen Falle aber, wo die Functionen X_μ der Bedingung (2) genügen, ist nach dem Satz von Liouville[1]) das zweite Integral gleich dem ersten und damit von der Zeit unabhängig, wie auch das Gebiet g_0 oder g, deren jedes durch das andere bestimmt ist, gewählt sein möge, sodass man abgekürzt schreiben kann:

$$d\gamma = dx_1 \, dx_2 \ldots dx_n = d\gamma_0 = \text{const.} \tag{4}$$

„Die Folgezustände, die den Anfangszuständen eines beliebigen Gebietes entsprechen, erfüllen in jedem Augenblick Gebiete von der gleichen Ausdehnung."

Ein beliebiges Gebiet g_0 von Zuständen geht also mit der Zeit stetig in immer neue Gebiete $g = g_t$, die „Phasen" seiner Veränderung, über, welche sämmtlich die gleiche Ausdehnung γ besitzen. Alle diese „*späteren*" Phasen g_t $(t \geqq 0)$ bilden zusammen genommen wieder ein stetiges Gebiet G_0, die „*Zukunft*" von g_0, d. h. den Inbegriff aller Zustände, welche *künftig irgend einmal* in endlicher Zeit aus solchen von g_0 hervorgehen. Dieses Gebiet $G = G_0$ wird ganz im endlichen liegen und eine endliche Ausdehnung $\Gamma \geqq \gamma$ besitzen, wenn wir voraussetzen, dass die Grössen $x_1, x_2, \ldots x_n$ für alle Anfangs-

---

1) Jacobi, Dynamik. p. 93; Kirchhoff, Theorie der Wärme. p. 142—144.

zustände von g_0 gewisse endliche Grenzen niemals überschreiten. Während sich nun das Gebiet g von g_0 ausgehend mit der Zeit verändert, zugleich mit allen seinen „späteren Phasen", deren jede immer in die folgende übergeht, so ändert sich auch ihre Gesammtheit G wie jedes andere Gebiet und stellt dabei in jedem Augenblicke t die „Zukunft" der entsprechenden Phase g_t dar. Nach der Definition der Zukunft erfolgt diese Veränderung in der Weise, dass immer nur frühere Zustände austreten, niemals neue eintreten können: jede Phase von G enthält alle späteren in sich, und die Ausdehnung Γ kann immer *nur abnehmen.* Da aber nach (4) diese Ausdehnung *constant* bleiben muss, so können die austretenden Zustände niemals Gebiete von endlicher Ausdehnung erfüllen, ihre Anzahl verschwindet gegen die der bleibenden, sodass wir sie als *singuläre* bezeichnen können. Nun ist g_0 in G_0 enthalten, also zum überwiegenden Theil auch in jeder folgenden Phase G_τ, der Zukunft von g_τ, für ein beliebig grosses Zeitintervall τ. Das bedeutet aber: es gibt immer Zustände innerhalb g_τ, die später einmal in Zustände von g_0 übergehen, und, ihnen rückwärts entsprechend, Zustände von g_0, die auch nach Ablauf der Zeit τ irgend einmal wieder nach g_0 zurückkehren. Diese letzteren finden sich in allen noch so kleinen Theilen des Gebietes, von denen ja dasselbe wie von g_0 selbst gilt, und hängen stetig zusammen, da mit jedem einzelnen zurückkehrenden Zustand auch seine nächste Umgebung zurückkehren muss, d. h. sie erfüllen das *ganze* Gebiet g_0 mit Ausnahme singulärer Zustände von der Gesammtausdehnung 0. Schliesst man daher alle diese singulären Zustände aus, die zu *irgend welchen* endlichen Zeiten τ gehören, so verbleibt ein Restgebiet g', das nun nicht mehr nothwendig stetig zu sein braucht, aber immer noch die überwiegende Mehrzahl der Zustände von g_0 umfasst. Diese Zustände von g' werden nun nach beliebiger Zeit immer noch einmal, also unendlich oft nach g_0 zurückkehren und damit ihren Anfangszuständen beliebig nahe kommen, wenn man g_0 genügend klein angenommen hat.

Damit ist der Satz von Poincaré in voller Ausdehnung bewiesen; für den vorliegenden Zweck genügt aber schon der Nachweis, dass die Zustände von g_0 im Allgemeinen wenigstens noch *einmal* nach g_0 zurückkehren. Schon hieraus folgt unmittelbar, *dass es keine eindeutige und stetige Function* $S = S(x_1, x_2, \ldots x_n)$ *des Zustandes geben kann, die für alle Anfangszustände eines noch so kleinen Gebietes beständig zunähme.* Denn wäre S für einen Anfangszustand P_0 während der Zeit τ von einem Werthe $< R$ gewachsen auf einen anderen $> R$, so müsste das gleiche gelten von allen Zuständen einer gewissen Umgebung g von P_0, und für die nach g zurückkehrenden Zustände dieses Gebietes müsste die Function nachher wieder abnehmen.

Dasselbe lässt sich aber auch sehr einfach direct beweisen. Würde die Function S für alle Anfangszustände von g beständig zunehmen, so würde sie es auch für alle Zustände des grösseren Gebietes G, der Zukunft von g, und wegen (4) müsste dann auch das über G erstreckte $n$fache Integral

$$\int S\, d x_1\, d x_2 \ldots d x_n$$

beständig zunehmen. Das ist aber unmöglich, weil sich das Integrationsgebiet G immer nur um singuläre Zustände ohne endliche Ausdehnung verändert, wobei der Werth des Integrales *constant* bleibt.

Sehr anschaulich wird Bedeutung und Beweis des entwickelten Satzes für den Fall $n = 3$, wenn man die Variablen x_1, x_2, x_3 als die Coordinaten eines materiellen Punktes im Raume auffasst. Dann bestimmen die Gleichungen (1) in Verbindung mit (2) oder mit (4) eine *stationäre Strömung einer incompressiblen Flüssigkeit* und zwar in einem *geschlossenen* Gefässe, wenn die Grössen x_μ nicht ins Unendliche wachsen sollen. Einem bestimmten „Zustand" entspricht hier ein Punkt im Raum, einem in der Zeit veränderten Zustande ein in Bewegung begriffener materieller Punkt. Die von diesen Flüssigkeits-Punkten beschriebenen Bahnen, die „Stromlinien", bilden in stetiger Zusammensetzung „Stromröhren" oder „Stromfäden", je nachdem sie von geschlossenen Curven oder von Flächenstücken ausgehen, und bleiben bei der stationären Bewegung immer unverändert. Nun lehrt die Anschauung, dass hier alle Stromfäden *in sich selbst zurücklaufen* müssen, weil die durchströmende Flüssigkeit weder die Röhren durchbrechen, noch sich im Inneren irgendwo ansammeln kann. Daraus folgt aber, dass jedes endliche Flüssigkeitstheilchen einem einmal angenommenen Orte immer wieder so nahe kommen muss, als man will, wenn man nur die Flüssigkeitsfäden dünn genug annimmt und genügende Zeit zur Verfügung hat. Daneben gibt es freilich auch nicht zurückkehrende singuläre Stromlinien, z. B. solche, die sich umströmten eingeschlossenen festen Körpern oder Hohlräumen zwischen den nach den verschiedenen Seiten ausweichenden übrigen Stromlinien *asymptotisch nähern;* diese vermögen aber niemals Stromfäden von endlicher Dicke zu bilden. Sollte dagegen die Strömung ein *Geschwindigkeitspotential* beistzen, so müsste dasselbe in dem vollständig geschlossenen Gefässe nothwendig *mehrdeutig* sein, während von der Function S in unserer Betrachtung ausdrücklich *Eindeutigkeit* gefordert wurde. Auch in dem allgemeineren Falle $n > 3$ ist es bei der weitgehenden Analogie oft von heuristischem Werth, die gleiche Ausdrucksweise beizubehalten und die Gleichungen (1) und (2) oder (4) als die einer „stationären Strömung einer incompressiblen Flüssigkeit in einem Raume von n Dimensionen“ zu deuten.

Das Ergebniss unserer Betrachtung ist also das folgende:

In einem System beliebig vieler materieller Punkte, deren Beschleunigungen nur von ihrer Lage im Raum abhängen, gibt es keine „irreversiblen“ Vorgänge für alle Anfangszustände, die ein noch so kleines Gebiet von endlicher Ausdehnung erfüllen, falls sowohl die Coordinaten als die Geschwindigkeiten der Punkte endliche Grenzen niemals überschreiten.

Der Satz gilt aber auch allgemeiner, insbesondere für ein *beliebiges* mechanisches System mit den verallgemeinerten Coordinaten q_μ und ihren Bewegungsmomenten p_μ, dessen Bewegungsgleichungen sich in der Hamilton'schen Form schreiben lassen:

$$\frac{dp_\mu}{dt} = \frac{\partial H}{\partial q_\mu}, \qquad \frac{dq_\mu}{dt} = -\frac{\partial H}{\partial p_\mu},$$

und das wir als ein „conservatives“ bezeichnen können, weil hier alle Kräfte ein Potential besitzen und daher die mechanische Energie erhalten bleibt. In einem solchen System nämlich ist offenbar immer

$$\frac{\partial}{\partial v}\frac{dp_\mu}{dt} + \frac{\partial}{\partial a}\frac{dq_\mu}{dt} = 0,$$

und mit dem Analogon der Beziehung (2) müssen auch alle aus ihr fliessenden Folgerungen ihre Gültigkeit behalten.

Nach der mechanischen Theorie in ihrer gewöhnlichen atomistischen Darstellung wäre nun die ganze Natur als ein System der betrachteten Art aufzufassen: alle Naturvorgänge sind nichts als Bewegungen der Atome oder Molecüle, die entweder selbst als ausdehnungslose Punkte oder als Aggregate solcher Punkte behandelt werden können und ausschliesslich „Centralkräften", die ein Potential haben, und von den Geschwindigkeiten unabhängig sind, unterliegen. Eben diese Annahme sucht man in der „kinetischen Gastheorie" durchzuführen, indem man die Molecüle eines „vollkommenen Gases" als abstossende Centren, als elastische Kugeln oder mit Boltzmann als elastische feste Körper anderer Gestalt, jedenfalls aber als „conservative" Systeme in dem angegebenen Sinne betrachtet, nur dass man sich hier bei der Wirkung zweier Molecüle aufeinander auf „Stosskräfte" beschränkt, d. h. auf Abstossungen, die erst bei sehr grosser gegenseitiger Annäherung wirksam werden.

Unter diesen Voraussetzungen könnten also auf Grund der vorhergehenden Betrachtungen „irreversible" Vorgänge für allgemeinere Anfangszustände nur dadurch möglich werden, dass, von einer gleichförmig fortschreitenden Bewegung des Gesammtschwerpunktes natürlich abgesehen, Molecüle sich ins Unendliche zerstreuen oder schliesslich unendlich grosse Geschwindigkeiten gewinnen. Ist aber das erstere durch die besondere Natur des Systems, das wir uns z. B. von einer festen Hülle umgeben denken können, ausgeschlossen, so ist es auch das letztere auf Grund des Princips von der Energie. Denn sonst müsste zur Erreichung einer unendlich grossen lebendigen Kraft erst eine unendlich grosse Arbeit geleistet werden, was nur bei unbegrenzter Annäherung zweier anziehenden Centren eintreten könnte, während wir doch nach unserer Erfahrung bei sehr grosser Annäherung schlechterdings keine anderen als abstossende Kräfte voraussetzen dürfen. Haben wir z. B. ein in ein festes Gefäss mit elastischen und für Wärme undurchdringlichen Wänden eingeschlossenes Gas, so gäbe es zwar im allgemeinen eine unendliche Mannigfaltigkeit von Anfangszuständen der Molecüle, für welche das Gas *bleibenden*

Zustandsänderungen, wie Reibung, Wärmeleitung oder Diffusion entgegenginge. Aber daneben gäbe es noch sehr viel mehr von vornherein ebenso mögliche Anfangszustände, wie man sie schon durch beliebig kleine Verrückungen eines Molecüls aus den früheren erhalten könnte, für welche anstatt solcher irreversiblen Processe alle Zustände sich mit beliebig kleinen Abänderungen in dem oben angegebenen Sinne *periodisch wiederholten.* Das müsste auch gelten, wenn etwa der auf unsere Sinne wirkende *physikalische* Zustand, z. B. die Temperatur, und mit ihm auch der Werth der Entropie, nicht durch den augenblicklichen *Bewegungszustand* definirt wäre, sondern erst durch eine endliche *Folge von Bewegungen*, die aber jedenfalls durch den anfänglichen Bewegungszustand *bestimmt* wäre und mit ihm immer wiederkehren müsste.

Um daher die allgemeine Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes festzuhalten, wäre man zu der Annahme genöthigt, dass trotz ihrer geringeren Anzahl gerade jene zu irreversiblen Vorgängen führenden Anfangszustände in der Natur einmal *verwirklicht* seien, während die anderen, mathematisch betrachtet, wahrscheinlicheren thatsächlich *nicht vorkämen.*

So unwiderleglich eine solche Annahme auch wäre, so wenig entspräche sie unserem Causalitätsbedürfniss und jedenfalls dem Geiste der mechanischen Naturbetrachtung selbst, der uns immer nöthigen wird, alle *denkbaren* mechanischen Anfangszustände, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen auch als physikalisch *möglich* vorauszusetzen, zumal solche, die eine überwiegende Mehrheit ausmachen und von wirklich vorkommenden nur beliebig wenig abweichen. Beziehen sich doch, streng genommen, alle unsere Naturgesetze nicht auf *bestimmte* Grössen oder Vorgänge, die sich genau ja niemals beobachten lassen, sondern immer nur auf gewisse Spielräume, Annäherungen und Wahrscheinlichkeiten, während Singularitäten ausschliesslich als Grenzfälle in der Abstraction existiren. Die hier erörterte Annahme stände also einzig da in der Physik, und ich glaube daher nicht, dass sie irgend jemand würde dauernd befriedigen können.

Dass *nicht alle denkbaren* Anfangszustände dem zweiten Hauptsatz entsprechen können, geht schon daraus hervor, dass bei einer *Umkehrung der Geschwindigkeitsrichtungen* aller Molecüle zu einem beliebigen Zeitpunkt sich auch der ganze zeitliche Verlauf eines Vorganges *umkehren* müsste. In der That ist auch dieses Bedenken schon längst gegen die mechanische Ableitung irreversibler Processe geltend gemacht worden und hat noch im Winter 1894/95, angeregt durch eine Aeusserung Culverwell's, zu einer ausgedehnten Discussion dieser Fragen in der „*Nature*“ Veranlassung gegeben, ohne indess, wie mir scheint, zu einer befriedigenden Lösung geführt zu haben. Es liess sich eben nicht beweisen, dass der physikalische Zustand eines Gases, auf den es allein ankommt, für gleiche und entgegengesetzte Geschwindigkeiten aller Molecüle immer derselbe sein müsse, in welchem Falle allein hier von einer wirklichen Umkehrung des Vorganges gesprochen werden dürfte, und es blieb ferner noch die Möglichkeit offen, dass wenigstens für ein ausgedehntes *Gebiet* von Anfangszuständen beständige Vermehrung der Entropie stattfinden könne. Beides sind Einwände gegen die angegebene Argumentation, die erst durch die Anwendung des Poincaré'schen Satzes beseitigt werden.

Nach alledem bestände also die Nothwendigkeit, entweder dem Carnot-Clausius'schen Princip oder aber der mechanischen Grundansicht eine principiell andere Fassung zu geben, sofern man sich immer noch nicht entschliessen kann, die letztere überhaupt endlich aufzugeben. Geringere Abänderungen würden hier, wie mir scheint, kaum zum Ziele führen. Wollte man beispielsweise versuchen, die zwischen den Molecülen oder Atomen wirkenden Kräfte statt allein von ihrer gegenseitigen Lage auch von ihren Geschwindigkeiten abhängig zu machen, womit allerdings die Anwendbarkeit unseres Satzes vermieden würde, so müsste man, um nicht gegen das Princip der Energie zu verstossen, Zusatzkräfte einführen, deren Arbeit beständig verschwindet, deren *Richtung* also durch die Geschwindigkeiten mit bestimmt wird. Dann aber könnten die Kräfte nicht mehr unabhängig voneinander nach Wirkung und Gegenwirkung von Punkt zu Punkt wirken, wie doch der ganzen Atomtheorie wesentlich ist.

Aber mag es auch gelingen, durch geeignete Abänderung der Voraussetzungen, z. B. unter Zugrundelegung der Hertz'-

schen „Principien der Mechanik“[1]), dem dargelegten Widerspruche zu entgehen, so ist es doch jedenfalls *unmöglich*, auf Grund der *bisherigen* Theorie ohne Specialisirung der Anfangszustände eine mechanische Ableitung des zweiten Hauptsatzes durchzuführen, und es ist ebenso unmöglich, unter den gleichen Voraussetzungen das bekannte Gesetz der Geschwindigkeitsvertheilung unter den Gasmolecülen, wie seine Entdecker Maxwell und Boltzmann wollten, als den nach einiger Zeit sich regelmässig einstellenden stationären Endzustand zu erweisen. Von einer eingehenden Prüfung der bisherigen Versuche einer solchen Ableitung im einzelnen, namentlich der von Boltzmann und Lorentz (in den Berichten der Wiener Akademie)[2]), habe ich bei der Schwierigkeit des Gegenstandes vorläufig Abstand genommen, um lieber mit möglichster Klarheit darzulegen, was mir hier als streng beweisbar und principiell wichtig erscheint, und dadurch zu einer erneuten Erörterung und schliesslichen Lösung der vorliegenden Frage beizutragen.

Berlin, im December 1895.

---

1) Die v. Helmholtz'sche Theorie der „cyclischen Systeme“ in ihrer ursprünglichen Form dagegen würde von den Folgerungen des Poincaré'schen Satzes mit betroffen werden, da sie in letzter Linie gleichfalls, wenn auch in anderer Form, auf die Hamilton'schen Gleichungen zurückgeht.

2) Neuerdings zusammengestellt in Boltzmann's „Vorlesungen über Gastheorie“ **1.** 1896.