15. *Ueber mechanische Erklärungen irreversibler Vorgänge. Eine Antwort auf Hrn. Boltzmann's „Entgegnung"; von E. Zermelo.*

Durch meine Abhandlung im letzten Märzheft dieser Zeitschrift „Ueber einen Satz der Dynamik und die mechanische Wärmetheorie"[1]) hat sich Hr. Boltzmann zu einer sofortigen „Entgegnung"[2]) veranlasst gefunden, einer Entgegnung freilich, in der ich eher eine Bestätigung als eine Widerlegung meiner Ausführungen erblicken kann. Nicht nur den zu Grunde liegenden Satz Poincaré's erkennt Hr. Boltzmann als „selbstverständlich richtig" an, sondern auch seine Anwendbarkeit auf ein abgeschlossenes System von Gasmolecülen im Sinne der kinetischen Theorie. In der That seien in einem solchen Systeme die Vorgänge, mathematisch betrachtet, *periodischer* Natur, also *nicht-irreversibel* im strengen Sinne, sodass eine wirklich *fortdauernde* Vermehrung der Entropie, wie der zweite Hauptsatz in seiner gewöhnlichen Fassung sie fordert, *nicht* angenommen werden dürfe. Eben dies zu beweisen und damit eine gesicherte Grundlage für die Erörterung der principiellen Frage zu gewinnen, war das Ziel meiner Arbeit; Hrn. Boltzmann's gastheoretische Untersuchungen wurden mir erst später bekannt, schienen mir aber diese allgemeine Aufklärung noch keineswegs, wie er selbst annimmt, überflüssig zu machen.

Die von mir (p. 493) behauptete „Nothwendigkeit, entweder dem Carnot-Clausius'schen Princip oder aber der mechanischen Grundansicht eine principiell andere Fassung zu geben", wäre also zugestanden, und nur die Entscheidung zwischen den beiden Möglichkeiten bliebe zunächst noch dem Einzelgeschmack überlassen. Hier würde ich allerdings, und ich wohl nicht allein, die einfache Zusammenfassung einer Fülle gesicherter *Erfahrungen* zu einem einzigen allgemein-

1) E. Zermelo, Wied. Ann. **57**. p. 485. 1896.
2) H. Boltzmann, Wied. Ann. **57**. p. 773. 1896.

gültigen Satze nach den Regeln der Induction für zuverlässiger halten, als eine ihrer Natur nach niemals direct beweisbare *Theorie* und wäre daher *diese* eher aufzugeben oder abzuändern bereit wie *jenen*, wenn doch einmal beide nicht zu vereinigen sind. — Hr. Boltzmann dagegen, der an der herkömmlichen mechanischen Auffassung gar nichts geändert wissen will, verwandelt den zweiten Hauptsatz in einen „blossen Wahrscheinlichkeitssatz" von zeitlich beschränkter Gültigkeit; er hält aber diese Abänderung, deren *principielle* Bedeutung er selbst nicht verkennen wird, für durchaus unbedenklich, ja unwesentlich, denn „praktisch" seien beide Fassungen „völlig gleichbedeutend". Sehen wir nun, wie weit ihm dies nachzuweisen gelungen ist.

Das eine ist zweifellos richtig, was Hr. Boltzmann betont: bei der ungeheuren Anzahl der Molecüle in einem endlichen Gasvolumen wird auch die mittlere Dauer der Poincaré'schen Perioden, in denen sich jeder Zustand wiederholt, allzu gross werden, als dass eine directe *Beobachtung* der theoretisch nachgewiesenen Periodicität zu erwarten wäre. Nur seine numerische Abschätzung (p. 782—784), der er einen einzelnen exceptionellen Anfangszustand, eine ganz bestimmte Combination der Molecüle zu Grunde legt, kann ich hier nicht für maassgebend halten; handelt es sich doch in der Praxis immer nur um den „physikalischen Zustand", der durch sehr viel verschiedene Combinationen verwirklicht werden und darum auch sehr viel früher wiederkehren kann. Auch genügte es für meinen Zweck bereits, die Wiederkehr irgend eines anderen Zustandes von gleichem oder kleinerem Entropiewerthe nachzuweisen, und die Perioden einer solchen einzelnen Function S werden je nach ihrer Natur verschieden, im Ganzen aber durchaus nicht mehr so „beruhigend" gross ausfallen. Immerhin wird es auch solche Functionen geben, deren Periodicität sich gleichwohl noch jeder Beobachtun gentzieht, und zu ihnen mag auch gerade die Entropiefunction gehören.

Für eine solche Function kann nun allerdings der Fall eintreten, dass sie beständig zuzunehmen *scheint*, weil der theoretisch immer vorhandene absteigende Ast der periodischen Curve erst so spät beginnt, dass er praktisch nicht mehr in Betracht kommt. Daraus folgt aber noch keineswegs, dass es auch Functionen gebe, für welche *immer* nur der aufsteigende, niemals der absteigende zur Erscheinung gelangte, was doch von dem mechanischen Analogon der Entropiefunction gelten müsste. Diese Eigenschaft für die in unserer Zeit nun einmal geltenden Anfangszustände einfach als Thatsache hinzunehmen, geht doch wohl nicht an; denn es handelt sich ja nicht um eine bestimmte, nur einmal vorhandene Variable, wie z. B. die Excentricität der Erdbahn, die jetzt gerade auf noch sehr lange Zeit im Abnehmen begriffen ist, sondern um die Entropie *jedes beliebigen* Systemes, solange es der Einwirkung äusserer Kräfte entzogen ist. Woher kommt es also, dass in einem solchen System immer nur *Zunahme* der Entropie, *Ausgleichung* der Temperatur- und Concentrationsunterschiede, niemals aber von selbst das Gegentheil eintritt? Und welches Recht haben wir, dieselbe Erscheinung auch wenigstens für die nächste Zukunft zu erwarten? Darauf muss durchaus eine befriedigende Antwort gegeben werden, wenn von einer wirklichen mechanischen Analogie zum zweiten Hauptsatze die Rede sein soll.

Auch die Wahrscheinlichkeitsrechnung, richtig angewendet, kann hier, wie mir scheint, nicht helfen, weil eben jeder Zunahme eine (später irgend einmal eintretende) Abnahme entspricht und daher beide gleich wahrscheinlich, ihre Wahrscheinlichkeiten wenigstens von gleicher Ordnung sein müssten. Meines Erachtens in Uebereinstimmung mit der Poincaré'schen Definition in der angeführten Abhandlung[1]) kann die Wahrscheinlichkeit für das Bestehen einer bestimmten Eigenschaft des molecularen Zustandes, z. B. auch für einen bestimmten Werth der Function S, nur gemessen werden durch die „Ausdehnung"[2]) γ des „Gebietes" g aller möglichen Zustände, welche diese Eigenschaft besitzen, dividirt natürlich durch die Gesammtausdehnung Γ des ein für allemal gegebenen Gebietes G aller überhaupt möglichen Zustände. Da nun aber nach dem Liouville'schen Satze jede Ausdehnung γ in der Zeit unveränderlich ist, so muss auch die betreffende Eigenschaft, der betreffende Werth der Function, für jede

1) Poincaré, Act. Math. **13.** p. 71. 1890.

2) Zermelo, Wied. Ann. **57.** p. 487. 1896.

spätere Zeit ebenso wahrscheinlich sein wie für den Anfangszustand, den Beginn der Bewegung, sodass eine überwiegende Zu- oder Abnahme auch aus Wahrscheinlichkeitsgründen nicht zu erwarten wäre.

Hr. Boltzmann verfährt anders. Er nimmt eine Function H an, deren Curve, bezogen auf die Zeit t als Abscisse, im allgemeinen sehr nahe der t-Axe verläuft und nur selten einzelne Erhebungen, „Buckel", besitzt, die um so seltener, um so unwahrscheinlicher sein sollen, je grösser sie sind.[1]) Dass er diese Beschaffenheit wirklich von seiner anders definirten Function H *nachgewiesen* habe, kann ich nicht finden, da nach meiner Auffassung Wahrscheinlichkeit und Dauer eines Zustandes nicht identisch sind; indessen Functionen von der angegebenen Eigenschaft mag es ja geben. Von dieser Function H nimmt er weiter an, dass sie anfangs einen ungewöhnlich grossen Werth H_0 besitze, also einem Buckel angehöre, und folgert daraus, dass die Curve diesen Buckel bald überschreiten und fast bis auf Null abnehmen werde, um schliesslich wieder ausserordentlich lange dicht an der Abscissenaxe zu verlaufen. Entspricht nun diesem Grenzwerthe Null der Function H eine durch das Maxwell'sche Gesetz ausgedrückte Vertheilung der Geschwindigkeiten, so kann allerdings das Verhalten dieser H-Curve als Erläuterung für die wahrscheinlichkeitstheoretische Bedeutung des Vertheilungsgesetzes, die ich meinerseits aber auch gar nicht bestritten habe, aufgefasst werden. Nur einen „stationären *End*zustand" im strengen Sinne stellt das Gesetz eben nicht dar, weil sich die Curve, wenn auch nach langer Zeit, schliesslich doch wieder zu neuen Buckeln erhebt, und wenn auch Hr. Boltzmann selbst diesen Maxwell'schen Zustand nur empirisch angenähert als „Endzustand" gelten lassen will, so schien mir doch *diese* Auffassung aus seinen früheren Schriften nicht mit hinreichender Deutlichkeit hervorzugehen.

Hier handelt es sich aber nicht um das Maxwell'sche Gesetz, sondern um die Analogie, die zwischen den Eigenschaften der H-Curve und dem zweiten Hauptsatze der Wärmetheorie bestehen soll, und diese Analogie ist es eben, die ich

1) Boltzmann, Wied. Ann. **57.** p. 774. 1896.

bestreite. Es genügt doch nicht zu zeigen, dass alle Störungen *schliesslich* wieder zu einem lange dauernden Gleichgewichtszustande zurückführen, sondern es wäre nachzuweisen, dass die Veränderungen ***beständig im selben Sinne***, im Sinne des Ausgleiches erfolgen, dass die Function H während beobachtbarer Zeit *immer nur* abnimmt, oder dass wenigstens geringe, praktisch unmerkbare Zunahmen durch unmittelbar folgende stärkere Abnahmen aufgehoben werden; dieser Nachweis aber lässt sich meines Erachtens für die H-Function so wenig führen wie für irgend eine andere. Offenbar kann der Anfangszustand, dessen Wahrscheinlichkeit ja nur vom Anfangswerthe H_0 abhängen soll, ebenso gut vor wie hinter dem Maximum, ebenso gut im aufsteigenden wie im absteigenden Aste gelegen sein, und im ersteren Falle müsste zunächst eine *Zunahme* erfolgen, die ebenso lange dauern könnte wie die Abnahme nachher, solange noch $H > H_0$ ist. Jeder beobachteten Abnahme $H_1 \ldots H_2$ im absteigenden Aste entspräche eine gleich grosse Zunahme $H_2 \ldots H_1$ im vorhergehenden aufsteigenden, mit der einen könnte der Vorgang um nichts leichter beginnen als mit der anderen. Auch wenn die Aufstiege immer in kürzerer Zeit erfolgten und daher unwahrscheinlicher wären als die Abstiege, wozu aber nach den gemachten Voraussetzungen gar kein Grund vorliegt, so würden sie doch zugleich um so *steiler* sein und dadurch, wie ich glaube, ebenso gut ins Gewicht fallen.

Hrn. Boltzmann's Meinung scheint nun freilich, wenn ich ihn richtig verstanden habe[1]), dahin zu gehen, dass die Anfangszustände mit erheblichen H-Werthen, sagen wir $H_0 > H'$, damit der doch einmal vorhandene Buckel nicht unnöthig gross und zugleich unnöthig unwahrscheinlich angenommen zu werden brauchte, in der Regel *Maxima* darstellen müssten, und dann allerdings würde immer nur der aufsteigende Ast beobachtet werden können. Wie ich mir das aber vorstellen soll, weiss ich nicht. Da sollen also die Schnittpunkte der Curve mit einer Parallelen zur Abscissenaxe $H = H_0$ meistens Maxima sein und zwar für alle beträchtlicheren Werthe $H_0 > H'$; wo bleiben dann aber die übrigen Punkte dieser Buckel $(H > H')$,

1) Boltzmann, Vorl. über Gastheorie p. 44.

welche *keine* Maxima sind? Sollten die in der That gegen die Maxima in der Minderheit sein? Es ist klar, dass die Betrachtung nur Sinn haben kann, wenn man die Maxima nicht als mathematische Punkte betrachtet, sondern ihnen eine gewisse Breite, eine gewisse Zeitdauer zugesteht. Dann müsste eben für jeden Anfangszustand der Werth der Function eine längere oder kürzere Zeit nahezu unverändert *andauern*, eine Art labilen Gleichgewichtes darstellen, während doch der *Erfahrung* zufolge, z. B. bei der Wärmeleitung, der Ausgleichungsvorgang um so *schneller* beginnt, je grösser die anfänglichen Temperaturdifferenzen sind, d. h. je weiter der Anfangszustand vom stabilen Gleichgewichte entfernt ist. Aber auch davon abgesehen, begreife ich nicht, was denn überhaupt in der ganzen Betrachtung der *Anfangs*zustand ausser seiner geringen Wahrscheinlichkeit, die er doch mindestens mit den benachbarten theilt, vor den übrigen voraus haben soll. Hr. Boltzmann nimmt die ganze H-Curve, also wohl die sämmtlichen vom System zu durchlaufenden Zustände, als *gegeben* an und fragt nun nach der Wahrscheinlichkeit eines bestimmten Anfangszustandes, d. h. desjenigen in der Curve enthaltenen Zustandes, von welchem aus das System nach Ausschliessung äusserer Kräfte sich thatsächlich zu bewegen beginnt. Nun kann aber, wie die Erfahrung lehrt, auch ist hier für das Gegentheil kein Grund gegeben, durch geeignete Einwirkung *jeder beliebige* mögliche Zustand hervorgerufen und dann das System isolirt, sich selbst überlassen, d. h. aber, jeder beliebige Zustand P_0 zum Anfangszustande gemacht werden. Alsdann wird das System, solange es isolirt bleibt, alle auf P_0 *folgenden* Zustände P der Reihe nach wirklich durchlaufen, während die vorhergehenden nur mathematisch zu ergänzen blieben. Wäre nun die obige Argumentation richtig, stellten in der That die Anfangszustände meistens Maxima der H-Function dar, so müsste dasselbe auch von *allen übrigen* Zuständen gelten, für welche H über H' hinausgeht, da eben jeder nach Belieben zum Anfangszustande gemacht werden könnte, vor allem aber, weil der ganze Wahrscheinlichkeitsschluss auf jeden anderen Zustand mit demselben Recht wie auf den Anfangszustand anwendbar wäre. Alle diese Zustände müssten ebenfalls Maxima darstellen, die Curve müsste von einer gewissen Höhe *ab aus lauter Maximis bestehen*, was widersinnig ist, da die Function doch keinesfalls constant sein soll. Um also auch nur ein empirisch angenähertes Analogon des Entropiesatzes zu gewinnen, genügte es keineswegs, den Anfangszustand als äusserst unwahrscheinlich vorauszusetzen, man müsste vielmehr immer noch die *neue Annahme* hinzufügen, dass im Anfange die H-Curve gerade ein Maximum besitze oder ein solches eben überschritten habe, d. h. aber, solange man eine solche Annahme nicht aus der *physikalischen Entstehung* des Anfangszustandes begreiflich machen kann, man müsste eben das voraussetzen, was man beweisen will; anstatt einer Erklärung wäre das ein Verzicht auf jede Erklärung.

Ich habe mich also noch keineswegs davon überzeugen können, dass Hrn. Boltzmann's Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen, auf denen „die klare Erfassung der gastheoretischen Sätze"[1]) beruhen soll, in der That im Stande seien, die aus dem Poincaré'schen Satze fliessenden Bedenken gegen die Möglichkeit einer mechanischen Erklärung irreversibler Vorgänge zu zerstreuen, selbst wenn man auf die strenge Irreversibilität zu Gunsten einer blos empirischen verzichtet. Ist es doch schon a priori klar, dass der Wahrscheinlichkeitsbegriff gar nichts Zeitliches enthält und daher aus ihm auch nichts auf die *Richtung*, in der die Vorgänge sich abspielen, geschlossen werden kann; vielmehr würde jede solche Herleitung sich mit genau demselben Rechte, indem man Anfangs- und Endzustand vertauscht, auch auf den *umgekehrten* Vorgang, den Verlauf in entgegengesetzter Richtung anwenden lassen. Zutreffender daher auf die vorliegende Streitfrage als das von Hrn. Boltzmann angeführte Beispiel des Würfelspielers scheint mir das folgende zu sein. Zwei Spieler, nehmen wir an, hätten die Beobachtung gemacht, dass die von ihnen benutzten Würfel aus einer bestimmten Bezugsquelle beim Beginn ihrer Benutzung immer eine bestimmte Augenzahl, sagen wir, die Eins bevorzugten, dass sie also bei den ersten 600 Würfen nicht 100mal, sondern etwa 200mal die Eins aufzuweisen pflegten, bei den nächsten 600 aber schon weniger oft und nach

1) Boltzmann, Wied. Ann. 57. p. 778. 1896.

längerer Fortsetzung des Spieles zuletzt unter je 600 Würfen die Eins ebenso wie jede andere Zahl durchschnittlich 100 mal. Der eine Spieler nun würde diese Erscheinung ganz in Ordnung finden, weil sich doch die Gesetze der Wahrscheinlichkeitslehre immer erst nach längerem Spiele geltend machen könnten, der andere aber erklärte: Nein! Diese Würfel müssen jedenfalls gefälscht sein, und erst bei längerer Benutzung nehmen sie durch Abschleifung oder dergleichen ihren normalen Zustand an. — Dieser letzteren Meinung wäre ich nun auch.

Ebenso wenig aber wie das allgemeine Irreversibilitäts-*princip* werden sich die einzelnen irreversiblen *Processe* selbst ohne neue physikalische Annahmen aus den mechanischen Voraussetzungen erklären lassen, wenigstens nicht in Bezug auf ihren zeitlichen Verlauf. Namentlich gilt dies auch von der Differentialgleichung der Wärmeleitung und Diffusion: $\partial u / \partial t = a^2 \partial^2 u / \partial x^2$, die ihrer Natur nach ausschliesslich nicht umkehrbare Vorgänge darstellt. Die Versuche, auch diese Differentialgleichung allein aus den mechanischen Grundgleichungen in Verbindung mit Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen abzuleiten, wie sie u. a. von Clausius, Maxwell und Boltzmann angestellt wurden, können daher nicht zum Ziele führen, weil sie Unmögliches unternehmen, und ein scheinbares Gelingen könnte nur auf Fehlschlüssen beruhen. Zu den Hauptfehlern der hierzu verwendeten Methoden scheint mir vor allem die unbeweisbare, weil unrichtige Annahme zu gehören, dass der moleculare Zustand eines Gases nach Hrn. Boltzmann's Ausdruck jedesmal ein „ungeordneter“ sei und alle möglichen Richtungen und Combinationen überall gleichmässig vertreten, wenn man über den wahren Zustand, der doch immer vom „geordneten“ Anfangszustand abhängig sein wird, nichts Bestimmtes aussagen kann. Die Wahrscheinlichkeitstheorie, meine ich, berechtigt solche Annahmen in gewissem Umfange höchstens für den *Anfangszustand*; die Wahrscheinlichkeit späterer Zustände aber und damit der Vorgänge selbst müsste immer erst durch die der zugehörigen Anfangszustände ausgedrückt werden, und erst dann liesse sich über Zulässigkeit solcher Durchschnittsannahmen entscheiden. Die

1) Boltzmann, Gastheorie. p. 21. 1896.

Schwierigkeiten, auf einem ähnlichen Wege die Untersuchungen wenigstens im wahrscheinlichkeitstheoretischen Sinne *streng* durchzuführen, mögen gewiss sehr gross sein, doch scheinen sie mir nicht durchaus unüberwindlich; jedenfalls würden sie allein die Mängel der bisherigen „statistischen Methode“ offenbar noch nicht rechtfertigen können, für principielle Fragen wie die vorliegende aber dürften meines Erachtens immer nur solche Entwickelungen in Betracht kommen, deren mathematische Berechtigung ausser Zweifel steht. Auf diese Andeutung muss ich mich vorläufig beschränken, hoffe aber, bei späterer Gelegenheit noch ausführlicher auf diese methodologischen Fragen zurückzukommen.

Aus den grossen Erfolgen der kinetischen Gastheorie in der Erklärung von *Zustands*beziehungen darf ihre völlige Durchführbarkeit, ihre Anwendbarkeit auch auf *zeitliche Vorgänge* nicht gefolgert werden, denn beides sind getrennte Gebiete; gibt sie uns auch auf dem einen ein in vielen Beziehungen zutreffendes und darum werthvolles Bild, so muss sie doch auf dem anderen, wo es sich vor allem um die Erklärung irreversibler Vorgänge handelt, ohne ganz neue Annahmen, das ist noch jetzt meine Ueberzeugung, nothwendig versagen.

Berlin, den 15. September 1896.