

9. Eine Theorie der Grundlagen der Thermodynamik; von A. Einstein.

In einer neulich erschienenen Arbeit habe ich gezeigt, daß die Sätze vom Temperaturngleichgewicht und der Entropiebegriff mit Hilfe der kinetischen Theorie der Wärme hergeleitet werden können. Es drängt sich nun naturgemäß die Frage auf, ob die kinetische Theorie auch wirklich notwendig ist, um jene Fundamente der Wärmetheorie herleiten zu können, oder ob vielleicht bereits Voraussetzungen allgemeinerer Art dazu genügen können. Daß dieses letztere der Fall ist, und durch welche Art von Überlegungen man zum Ziele gelangen kann, soll in dieser Abhandlung gezeigt werden.

§ 1. Über eine allgemeine mathematische Darstellung der Vorgänge in isolierten physikalischen Systemen.

Der Zustand irgend eines von uns betrachteten physikalischen Systems sei eindeutig bestimmt durch sehr viele (n) skalare Größen $p_1, p_2 \dots p_n$, welche wir Zustandsvariablen nennen. Die Änderung des Systems in einem Zeitelement dt ist dann durch die Änderungen $dp_1, dp_2 \dots dp_n$ bestimmt, welche die Zustandsvariablen in jenem Zeitelement erleiden.

Das System sei isoliert, d. h. das betrachtete System stehe mit anderen Systemen nicht in Wechselwirkung. Es ist dann klar, daß der Zustand des Systems in einem bestimmten Zeitpunkt in eindeutiger Weise die Veränderung des Systems im nächsten Zeitelement dt , d. h. die Größen $dp_1, dp_2 \dots dp_n$ bestimmt. Diese Aussage ist gleichbedeutend mit einem System von Gleichungen von der Form:

$$(1) \quad \frac{dp_i}{dt} = \varphi_i(p_1 \dots p_n) \quad (i = 1 \dots i = n),$$

wobei die φ eindeutige Funktionen ihrer Argumente sind.

Für ein solches System von linearen Differentialgleichungen existiert im allgemeinen keine Integralgleichung von der Form

$$\psi(p_1 \dots p_n) = \text{konst.},$$

welche die Zeit nicht explizite enthält. Für das Gleichungssystem aber, welches die Veränderungen eines nach außen abgeschlossenen, physikalischen Systems darstellt, müssen wir annehmen, daß mindestens eine solche Gleichung besteht, nämlich die Energiegleichung:

$$E(p_1 \dots p_n) = \text{konst.}$$

Wir nehmen zugleich an, daß keine weitere, von dieser unabhängige Integralgleichung solcher Art vorhanden sei.

§ 2. Über die stationäre Zustandsverteilung unendlich vieler isolierter physikalischer Systeme, welche nahezu gleiche Energie besitzen.

Die Erfahrung zeigt, daß ein isoliertes physikalisches System nach einer gewissen Zeit einen Zustand annimmt, in welchem sich keine wahrnehmbare Größe des Systems mehr mit der Zeit ändert; wir nennen diesen Zustand den stationären. Es wird also offenbar nötig sein, daß die Funktionen φ_i eine gewisse Bedingung erfüllen, damit die Gleichungen (1) ein solches physikalisches System darstellen können.

Nehmen wir nun an, daß eine wahrnehmbare Größe stets durch einen zeitlichen Mittelwert einer gewissen Funktion der Zustandsvariablen $p_1 \dots p_n$ bestimmt sei, und daß diese Zustandsvariablen $p_1 \dots p_n$ immer wieder dieselben Wertsysteme mit stets gleichbleibender Häufigkeit annehmen, so folgt aus dieser Bedingung, welche wir zur Voraussetzung erheben wollen, mit Notwendigkeit die Konstanz der Mittelwerte aller Funktionen der Größen $p_1 \dots p_n$; nach dem obigen also auch die Konstanz jeder wahrnehmbaren Größe.

Diese Voraussetzung wollen wir genau präzisieren. Wir betrachten ein physikalisches System, welches durch die Gleichungen (1) dargestellt und dessen Energie E sei, von einem beliebigen Zeitpunkte an die Zeit T hindurch. Denken wir uns ein beliebiges Gebiet Γ der Zustandsvariablen $p_1 \dots p_n$ gewählt, so werden in einem bestimmten Zeitpunkt der Zeit T die Werte der Variablen $p_1 \dots p_n$ in diesem Gebiete Γ gelegen sein, oder sie liegen außerhalb desselben; sie werden also während eines Bruchteiles der Zeit T , welchen wir τ nennen wollen, in dem gewählten Gebiete Γ liegen. Unsere Bedingung lautet dann folgendermaßen: Wenn $p_1 \dots p_n$ Zu-

standsvariable eines physikalischen Systems sind, also eines Systems, welches einen stationären Zustand annimmt, so besitzt die Größe τ/T für $T = \infty$ für jedes Gebiet Γ einen bestimmten Grenzwert. Dieser Grenzwert ist für jedes unendlich kleine Gebiet unendlich klein.

Auf diese Voraussetzung kann man folgende Betrachtung gründen. Seien sehr viele (N) unabhängige physikalische Systeme vorhanden, welche sämtlich durch das nämliche Gleichungssystem (1) dargestellt seien. Wir greifen einen beliebigen Zeitpunkt t heraus und fragen nach der Verteilung der möglichen Zustände unter diesen N Systemen, unter der Voraussetzung, daß die Energie E aller Systeme zwischen E^* und dem unendlich benachbarten Werte $E^* + \delta E^*$ liege. Aus der oben eingeführten Voraussetzung folgt sofort, daß die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Zustandsvariablen eines zufällig herausgegriffenen der N Systeme in der Zeit t innerhalb des Gebietes Γ liegen, den Wert

$$\lim_{T=\infty} \frac{\tau}{T} = \text{konst.}$$

habe. Die Zahl der Systeme, deren Zustandsvariable in der Zeit t innerhalb des Gebietes Γ liegen, ist also:

$$N \cdot \lim_{T=\infty} \frac{\tau}{T},$$

also eine von der Zeit unabhängige Größe. Bezeichnet g ein in allen Variablen unendlich kleines Gebiet der Koordinaten $p_1 \dots p_n$, so ist also die Anzahl der Systeme, deren Zustandsvariable zu einer beliebigen Zeit das beliebig gewählte unendlich kleine Gebiet g erfüllen:

$$(2) \quad dN = \varepsilon(p_1 \dots p_n) \int_g dp_1 \dots dp_n.$$

Die Funktion ε gewinnt man, indem man die Bedingung in Zeichen faßt, daß die durch die Gleichung (2) ausgedrückte Zustandsverteilung eine stationäre ist. Es sei im speziellen das Gebiet g so gewählt, daß p_1 zwischen den bestimmten Werten p_1 und $p_1 + dp_1$, p_2 zwischen p_2 und $p_2 + dp_2 \dots p_n$ zwischen p_n und $p_n + dp_n$ gelegen ist, dann ist für die Zeit t

$$dN_t = \varepsilon(p_1 \dots p_n) \cdot dp_1 \cdot dp_2 \dots dp_n,$$

wobei der Index von dN die Zeit bezeichnet. Mit Berücksichtigung der Gleichung (1) erhält man ferner für die Zeit $t + dt$ und dasselbe Gebiet der Zustandsvariablen

$$dN_{t+dt} = dN_t - \sum_{\nu=1}^{\nu=n} \frac{\partial(\varepsilon \varphi_\nu)}{\partial p_\nu} \cdot dp_1 \dots dp_n \cdot dt.$$

Da aber $dN_t = dN_{t+dt}$ ist, da die Verteilung eine stationäre ist, so ist

$$\sum \frac{\partial(\varepsilon \varphi_\nu)}{\partial p_\nu} = 0.$$

Daraus ergibt sich

$$- \sum \frac{\partial \varphi_\nu}{\partial p_\nu} = \sum \frac{\partial(\log \varepsilon)}{\partial p_\nu} \cdot \varphi_\nu = \sum \frac{\partial(\log \varepsilon)}{\partial p_\nu} \cdot \frac{dp_\nu}{dt} = \frac{d(\log \varepsilon)}{dt},$$

wobei $d(\log \varepsilon)/dt$ die Veränderung der Funktion $\log \varepsilon$ für ein einzelnes System nach der Zeit unter Berücksichtigung der zeitlichen Veränderung der Größen p_ν bezeichnet.

Man erhält ferner:

$$\varepsilon = e^{-\int dt \sum_{\nu=1}^{\nu=n} \frac{\partial \varphi_\nu}{\partial p_\nu} + \psi(E)} = e^{-m + \psi(E)}.$$

Die unbekannte Funktion ψ ist die von der Zeit unabhängige Integrationskonstante, welche von den Variablen $p_1 \dots p_n$ zwar abhängen, sie jedoch, nach der im § 1 gemachten Voraussetzung, nur in der Kombination, wie sie in der Energie E auftreten, enthalten kann.

Da aber $\psi(E) = \psi(E^*) = \text{konst.}$ für alle N betrachteten Systeme ist, reduziert sich für unseren Fall der Ausdruck für ε auf:

$$\varepsilon = \text{konst. } e^{-\int dt \sum_{\nu=1}^{\nu=n} \frac{\partial \varphi_\nu}{\partial p_\nu}} = \text{konst. } e^{-m}.$$

Nach dem obigen ist nun:

$$dN = \text{konst. } e^{-m} \int_g dp_1 \dots dp_n.$$

Der Einfachheit halber führen wir nun neue Zustandsvariablen für die betrachteten Systeme ein; sie mögen mit π , bezeichnet werden. Es ist dann:

$$dN = \frac{e^{-m}}{\frac{D(\pi_1 \dots \pi_n)}{D(p_1 \dots p_n)}} \int_g d\pi_1 \dots d\pi_n,$$

wobei das Symbol D die Funktionaldeterminante bedeutet. — Wir wollen nun die neuen Koordinaten so wählen, daß

$$e^{-m} = \frac{D(\pi_1 \dots \pi_n)}{D(p_1 \dots p_n)}$$

werde. Diese Gleichung läßt sich auf unendlich viele Arten befriedigen, z. B. wenn man setzt:

$$\begin{aligned} \pi_2 &= p_2 \\ \pi_3 &= p_3 & \pi_1 &= \int e^{-m} \cdot dp_1. \\ \dots & \dots \\ \pi_n &= p_n \end{aligned}$$

Wir erhalten also unter Benutzung der neuen Variablen

$$dN = \text{konst.} \int d\pi_1 \dots d\pi_n.$$

Im folgenden wollen wir uns stets solche Variablen eingeführt denken.

§ 3. Über die Zustandsverteilung eines Systems, welches ein System von relativ unendlich großer Energie berührt.

Wir nehmen nun an, daß jedes der N isolierten Systeme, aus zwei Teilsystemen Σ und σ , welche in Wechselwirkung stehen, zusammengesetzt sei. Der Zustand des Teilsystems Σ möge durch die Werte der Variablen $\Pi_1 \dots \Pi_l$, der Zustand des Systems σ durch die Werte der Variablen $\pi_1 \dots \pi_i$ bestimmt sein. Ferner setze sich die Energie E , welche für jedes System zwischen den Werten E^* und $E^* + \delta E^*$ liegen mag, also bis auf unendlich kleines gleich E^* sein soll, bis auf unendlich kleines, aus zwei Termen zusammen, von denen der erste H nur durch die Werte der Zustandsvariablen von Σ , der zweite η nur durch die der Zustandsvariablen von σ bestimmt sei, sodaß bis auf relativ unendlich kleines gilt:

$$E = H + \eta.$$

Zwei in Wechselwirkung stehende Systeme, welche diese Bedingung erfüllen, nennen wir zwei sich berührende Systeme. Wir setzen noch voraus, daß η gegen H unendlich klein sei.

Für die Anzahl dN_1 der N -Systeme, deren Zustandsvariablen $\Pi_1 \dots \Pi_\lambda$ und $\pi_1 \dots \pi_\nu$ in den Grenzen zwischen Π_1 und $\Pi_1 + d\Pi_1$, Π_2 und $\Pi_2 + d\Pi_2 \dots \Pi_\lambda$ und $\Pi_\lambda + d\Pi_\lambda$ und π_1 und $\pi_1 + d\pi_1$, π_2 und $\pi_2 + d\pi_2 \dots \pi_\nu$ und $\pi_\nu + d\pi_\nu$ liegen, ergibt sich der Ausdruck:

$$dN_1 = C \cdot d\Pi_1 \dots d\Pi_\lambda \cdot d\pi_1 \dots d\pi_\nu,$$

wobei C eine Funktion von $E = H + \eta$ sein kann.

Da aber nach der obigen Annahme die Energie eines jeden betrachteten Systems bis auf unendlich kleines den Wert E^* besitzt, so können wir, ohne an dem Resultat etwas zu ändern, C durch konst. $e^{-2hE^*} = \text{konst. } e^{-2h(H+\eta)}$ ersetzen, wobei h eine noch näher zu definierende Konstante bedeutet. Der Ausdruck für dN_1 geht also über in:

$$dN_1 = \text{konst. } e^{-2h(H+\eta)} \cdot d\Pi_1 \dots d\Pi_\lambda \cdot d\pi_1 \dots d\pi_\nu.$$

Die Anzahl der Systeme, deren Zustandsvariablen π zwischen den angedeuteten Grenzen liegen, während die Werte der Variablen Π keiner beschränkenden Bedingung unterworfen sind, wird sich also in der Form

$$dN_2 = \text{konst. } e^{-2h\eta} \cdot d\pi_1 \dots d\pi_\nu \int e^{-2hH} d\Pi_1 \dots d\Pi_\lambda$$

darstellen lassen, wobei das Integral über alle Werte der Π auszudehnen ist, denen Werte der Energie H zukommen, welche zwischen $E^* - \eta$ und $E^* + \delta E^* - \eta$ gelegen sind. Wäre die Integration ausgeführt, so hätten wir die Zustandsverteilung der Systeme σ gefunden. Dies ist nun tatsächlich möglich.

Wir setzen:

$$\int e^{-2hH} \cdot d\Pi_1 \dots d\Pi_\lambda = \chi(E),$$

wobei die Integration auf der linken Seite über alle Werte der Variablen zu erstrecken ist, für welche H zwischen den bestimmten Werten E und $E + \delta E^*$ liegt. Das Integral, welches im Ausdruck dN_2 auftritt, nimmt dann die Form an

$$\chi(E^* - \eta),$$

oder, da η gegen E^* unendlich klein ist:

$$\chi(E^*) - \chi'(E^*) \cdot \eta.$$

Läßt sich also h so wählen, daß $\chi'(E^*) = 0$, so reduziert sich das Integral auf eine vom Zustand von σ unabhängige Größe.

Es läßt sich bis auf unendlich kleines setzen:

$$\chi(E) = e^{-2hE} \int d\Pi_1 \dots d\Pi_l = e^{-2hE} \cdot \omega(E),$$

wo die Grenzen der Integration gleich sind wie oben, und ω eine neue Funktion von E bedeutet.

Die Bedingung für h nimmt nun die Form an:

$$\chi'(E^*) = e^{-2hE^*} \cdot \{\omega'(E^*) - 2h\omega(E^*)\} = 0,$$

folglich:

$$h = \frac{1}{2} \frac{\omega'(E^*)}{\omega(E^*)}.$$

Es sei h in dieser Weise gewählt, dann wird der Ausdruck für dN_2 die Form annehmen:

$$(3) \quad dN_2 = \text{konst.} \cdot e^{-2h\eta} d\pi_1 \dots d\pi_l.$$

Bei geeigneter Wahl der Konstanten stellt dieser Ausdruck die Wahrscheinlichkeit dafür dar, daß die Zustandsvariablen eines Systems, welches ein anderes von relativ unendlich großer Energie berührt, innerhalb der angedeuteten Grenzen liegen. Die Größe h hängt dabei lediglich vom Zustande jenes Systems Σ von relativ unendlich großer Energie ab.

§ 4. Über absolute Temperatur und Wärmegleichgewicht.

Der Zustand des Systems σ hängt also lediglich von der Größe h ab, und diese lediglich vom Zustande des Systems Σ . Wir nennen die Größe $1/4 h \kappa = T$ die absolute Temperatur des Systems Σ , wobei κ eine universelle Konstante bedeutet.

Nennen wir das System σ „Thermometer“, so können wir sofort die Sätze aussprechen:

1. Der Zustand des Thermometers hängt nur ab von der absoluten Temperatur des Systems Σ , nicht aber von der Art der Berührung der Systeme Σ und σ .

2. Erteilen zwei Systeme Σ_1 und Σ_2 einem Thermometer σ gleichen Zustand im Falle der Berührung, so besitzen sie gleiche absolute Temperatur, und erteilen folglich

einem anderen Thermometer σ' im Falle der Berührung ebenfalls gleichen Zustand.

Seien ferner zwei Systeme Σ_1 und Σ_2 in Berührung miteinander und Σ_1 außerdem in Berührung mit einem Thermometer σ . Es hängt dann die Zustandsverteilung von σ lediglich von der Energie des Systems ($\Sigma_1 + \Sigma_2$), bez. von der Größe $h_{1,2}$ ab. Denkt man sich die Wechselwirkung von Σ_1 und Σ_2 unendlich langsam abnehmend, so ändert sich dadurch der Ausdruck für die Energie $H_{1,2}$ des Systems ($\Sigma_1 + \Sigma_2$) nicht, wie leicht aus unserer Definition von der Berührung und dem im letzten Paragraphen aufgestellten Ausdruck für die Größe h zu ersehen ist. Hat endlich die Wechselwirkung ganz aufgehört, so hängt die Zustandsverteilung von σ , welche sich während der Trennung von Σ_1 und Σ_2 nicht ändert, nunmehr von Σ_1 ab, also von der Größe h_1 ; wobei der Index die Zugehörigkeit zum System Σ_1 allein andeuten soll. Es ist also:

$$h_1 = h_{1,2}.$$

Durch eine analoge Schlußweise hätte man erhalten können:

$$h_2 = h_{1,2},$$

also

$$h_1 = h_2,$$

oder in Worten: Trennt man zwei sich berührende Systeme Σ_1 und Σ_2 , welche ein isoliertes System ($\Sigma_1 + \Sigma_2$) von der absoluten Temperatur T bilden, so besitzen nach der Trennung die nunmehrigen isolierten Systeme Σ_1 und Σ_2 gleiche Temperatur. Wir denken uns ein gegebenes System mit einem idealen Gase in Berührung. Dieses Gas sei unter dem Bilde der kinetischen Gastheorie vollkommen darstellbar. Als System σ betrachten wir ein einziges einatomiges Gasmolekül von der Masse μ , dessen Zustand durch seine rechtwinkligen Koordinaten x, y, z und die Geschwindigkeiten ξ, η, ζ vollkommen bestimmt sei. Wir erhalten dann nach § 3 für die Wahrscheinlichkeit, daß die Zustandsvariablen dieses Moleküles zwischen den Grenzen x und $x + dx \dots \zeta$ und $\zeta + d\zeta$ liegen, den bekannten Maxwell'schen Ausdruck:

$$dW = \text{konst. } e^{-h\mu(\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2)} \cdot dx \dots d\zeta.$$

Daraus erhält man durch Integration für den Mittelwert der lebendigen Kraft dieses Moleküles

$$\frac{\mu}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) = \frac{1}{4h}.$$

Die kinetische Gastheorie lehrt aber, daß diese Größe bei konstantem Volumen des Gases proportional dem vom Gase ausgeübten Drucke ist. Dieser ist definitionsgemäß der in der Physik als absolute Temperatur bezeichneten Größe proportional. Die von uns als absolute Temperatur bezeichnete Größe ist also nichts anderes als die mit dem Gasthermometer gemessene Temperatur eines Systems.

§ 5. Über unendlich langsame Prozesse.

Wir haben bisher nur Systeme ins Auge gefaßt, welche sich im stationären Zustande befanden. Wir wollen nun auch Veränderungen von stationären Zuständen untersuchen, jedoch nur solche, welche sich so langsam vollziehen, daß die in einem beliebigen Momente herrschende Zustandsverteilung von der stationären nur unendlich wenig abweicht; oder genauer gesprochen, daß in jedem Momente die Wahrscheinlichkeit, daß die Zustandsvariablen in einem gewissen Gebiete G liegen, bis auf unendlich kleines durch die oben gefundene Formel dargestellt sei. Eine solche Veränderung nennen wir einen unendlich langsamen Prozeß.

Wenn die Funktionen φ , (Gleichung (1)) und die Energie E eines Systems bestimmt sind, so ist nach dem vorigen auch seine stationäre Zustandsverteilung bestimmt. Ein unendlich langsamer Prozeß wird also dadurch bestimmt sein, daß sich entweder E ändert oder die Funktionen φ , die Zeit explizite enthalten, oder beides zugleich, jedoch so, daß die entsprechenden Differentialquotienten nach der Zeit sehr klein sind.

Wir haben angenommen, daß die Zustandsvariablen eines isolierten Systems sich nach Gleichungen (1) verändern. Umgekehrt wird aber nicht stets, wenn ein System von Gleichungen (1) existiert, nach denen sich die Zustandsvariablen eines Systems ändern, dieses System ein isoliertes sein müssen. Es kann nämlich der Fall eintreten, daß ein betrachtetes System derart unter dem Einfluß anderer Systeme sich be-

findet, daß dieser Einfluß lediglich von Funktionen von veränderlichen Koordinaten beeinflussender Systeme abhängt, die sich bei konstanter Zustandsverteilung der beeinflussenden Systeme nicht ändern. In diesem Falle wird die Veränderung der Koordinaten p , des betrachteten Systems auch durch ein System von der Form der Gleichungen (1) darstellbar sein. Die Funktionen φ , werden aber dann nicht nur von der physikalischen Natur des betreffenden Systems, sondern auch von gewissen Konstanten abhängen, welche durch die beeinflussenden Systeme und deren Zustandsverteilungen definiert sind. Wir nennen diese Art von Beeinflussung des betrachteten Systems eine *adiabatische*. Es ist leicht einzusehen, daß für die Gleichungen (1) auch in diesem Falle eine *Energiegleichung* existiert, solange die Zustandsverteilungen der adiabatisch beeinflussenden Systeme sich nicht ändern. Ändern sich die Zustände adiabatisch beeinflussender Systeme, so ändern sich die Funktionen φ , des betrachteten Systems explizite mit der Zeit, wobei in jedem Moment die Gleichungen (1) ihre Gültigkeit behalten. Wir nennen eine solche Änderung der Zustandsverteilung des betrachteten Systems eine *adiabatische*.

Wir betrachten nun eine zweite Art von Zustandsveränderungen eines Systems Σ . Es liege ein System Σ zu Grunde, welches adiabatisch beeinflusst sein kann. Wir nehmen an, daß das System Σ in der Zeit $t=0$ mit einem System P von verschiedener Temperatur in solche Wechselwirkung trete, wie wir sie oben als „Berührung“ bezeichnet haben, und entfernen das System P nach der zum Ausgleich der Temperaturen von Σ und P nötigen Zeit. Es hat sich dann die Energie von Σ geändert. Während des Prozesses sind die Gleichungen (1) von Σ ungültig, vor und nach dem Prozesse aber gültig, wobei die Funktionen φ , vor und nach dem Prozesse dieselben sind. Einen solchen Prozeß nennen wir einen „isopyknischen“ und die Σ zugeführte Energie „zugeführte Wärme“.

Bis auf relativ unendlich kleines läßt sich nun offenbar jeder unendlich langsame Prozeß eines Systems Σ aus einer Aufeinanderfolge von unendlich kleinen adiabatischen und isopyknischen Prozessen konstruieren, sodaß wir, um einen Gesamtüberblick zu erhalten, nur die letzteren zu studieren haben.

§ 6. Über den Entropiebegriff.

Es liege ein physikalisches System vor, dessen momentaner Zustand durch die Werte der Zustandsvariablen $p_1 \dots p_n$ vollkommen bestimmt sei. Dieses System mache einen kleinen, unendlich langsamen Prozeß durch, indem die das System adiabatisch beeinflussenden Systeme eine unendlich kleine Zustandsveränderung erfahren, und außerdem dem betrachteten System durch berührende Systeme Energie zugeführt wird. Wir tragen den adiabatisch beeinflussenden Systemen dadurch Rechnung, daß wir festsetzen, die Energie E des betrachteten Systems sei außer von $p_1 \dots p_n$ noch von gewissen Parametern $\lambda_1, \lambda_2 \dots$ abhängig, deren Werte durch die Zustandsverteilungen der das System adiabatisch beeinflussenden Systeme bestimmt seien. Bei rein adiabatischen Prozessen gilt in jedem Moment ein Gleichungssystem (1), dessen Funktionen φ_ν außer von den Koordinaten p_ν auch von den langsam veränderlichen Größen λ abhängen; es gilt dann auch bei adiabatischen Prozessen in jedem Moment die Energiegleichung, welche die Form besitzt:

$$\sum \frac{\partial E}{\partial p_\nu} \varphi_\nu = 0.$$

Wir untersuchen nun die Energiezunahme des Systems während eines beliebigen unendlich kleinen, unendlich langsamen Prozesses.

Für jedes Zeitelement dt des Prozesses gilt:

$$(4) \quad dE = \sum \frac{\partial E}{\partial \lambda} d\lambda + \sum \frac{\partial E}{\partial p_\nu} dp_\nu.$$

Für einen unendlich kleinen isopyknischen Prozeß verschwinden in jedem Zeitelement sämtliche $d\lambda$, mithin auch das erste Glied der rechten Seite dieser Gleichung. Da aber dE nach dem vorigen Paragraphen für einen isopyknischen Prozeß als zugeführte Wärme zu betrachten ist, so ist für einen solchen Prozeß die zugeführte Wärme dQ durch den Ausdruck:

$$dQ = \sum \frac{\partial E}{\partial p_\nu} dp_\nu$$

dargestellt.

Für einen adiabatischen Prozeß aber, während dessen stets die Gleichungen (1) gelten, ist nach der Energiegleichung

$$\sum \frac{\partial E}{\partial p_\nu} dp_\nu = \sum \frac{\partial E}{\partial p_\nu} \varphi_\nu dt = 0.$$

Andererseits ist nach dem vorigen Paragraphen für einen adiabatischen Prozeß $dQ = 0$, sodaß auch für einen adiabatischen Prozeß

$$dQ = \sum \frac{\partial E}{\partial p_\nu} dp_\nu$$

gesetzt werden kann. Diese Gleichung muß also für einen beliebigen Prozeß in jedem Zeitelement als gültig betrachtet werden. Die Gleichung (4) geht also über in

$$(4') \quad dE = \sum \frac{\partial E}{\partial \lambda} d\lambda + dQ.$$

Dieser Ausdruck stellt auch bei veränderten Werten von $d\lambda$ und von dQ die während des ganzen unendlich kleinen Prozesses stattfindende Veränderung der Energie des Systems dar.

Am Anfang und am Ende des Prozesses ist die Zustandsverteilung des betrachteten Systems eine stationäre und wird, wenn das System vor und nach dem Prozesse mit einem Systeme von relativ unendlich großer Energie in Berührung steht, welche Annahme nur von formaler Bedeutung ist, durch die Gleichung definiert von der Form:

$$\begin{aligned} dW &= \text{knst. } e^{-2hE} \cdot dp_1 \dots dp_n \\ &= e^{c-2hE} \cdot dp_1 \dots dp_n, \end{aligned}$$

wobei dW die Wahrscheinlichkeit dafür bedeutet, daß die Werte der Zustandsvariablen des Systems in einem beliebig herausgegriffenen Zeitmoment zwischen den angedeuteten Grenzen liegen. Die Konstante c ist durch die Gleichung definiert:

$$(5) \quad \int e^{c-2hE} \cdot dp_1 \dots dp_n = 1,$$

wobei die Integration über alle Werte der Variablen zu erstrecken ist.

Gelte Gleichung (5) speziell vor dem betrachteten Prozesse, so gilt nach demselben:

$$(5') \quad \int e^{(c+dE)-2(h+dH)(E+\sum \frac{\partial E}{\partial \lambda} d\lambda)} \cdot dp_1 \dots dp_n = 1$$

und aus den beiden letzten Gleichungen ergibt sich:

$$\int (dc - 2E dH - 2H \sum \frac{\partial E}{\partial \lambda} \cdot d\lambda) \cdot e^{c-2hE} \cdot dp_1 \dots dp_n = 0,$$

oder, da bei der Integration der Klammerausdruck als eine Konstante gelten kann, da die Energie E des Systems vor und nach dem Prozesse sich nie merklich von einem bestimmten Mittelwerte unterscheidet, und unter Berücksichtigung von Gleichung (5):

$$(5'') \quad dc - 2E dh - 2h \sum \frac{\partial E}{\partial \lambda} d\lambda = 0.$$

Nach Gleichung (4') ist aber:

$$-2h dE + 2h \sum \frac{\partial E}{\partial \lambda} d\lambda + 2h dQ = 0$$

und durch Addition dieser beiden Gleichungen erhält man:

$$2h \cdot dQ = d(2hE - c)$$

oder, da $1/4h = \kappa \cdot T$

$$\frac{dQ}{T} = d\left(\frac{E}{T} - 2\kappa c\right) = dS.$$

Diese Gleichung sagt aus, das dQ/T ein vollständiges Differential einer Größe ist, welche wir die Entropie S des Systems nennen wollen. Unter Berücksichtigung von Gleichung (5) erhält man:

$$S = 2\kappa(2hE - c) = \frac{E}{T} + 2\kappa \log \int e^{-2hE} dp_1 \dots dp_n,$$

wobei die Integration über alle Werte der Variablen zu erstrecken ist.

§ 7. Über die Wahrscheinlichkeit von Zustandsverteilungen.

Um den zweiten Hauptsatz in seiner allgemeinsten Form herzuleiten, müssen wir die Wahrscheinlichkeit von Zustandsverteilungen untersuchen.

Wir betrachten eine sehr große Zahl (N) isolierte Systeme, welche alle durch das nämliche Gleichungssystem (1) darstellbar seien, und deren Energie bis auf unendlich kleines übereinstimme. Die Zustandsverteilung dieser N Systeme läßt sich dann jedenfalls darstellen durch eine Gleichung von der Form:

$$(2') \quad dN = \varepsilon(p_1 \dots p_n, t) dp_1 \dots dp_n,$$

wobei ε im allgemeinen von den Zustandsvariablen $p_1 \dots p_n$ und außerdem von der Zeit explizite abhängt. Die Funktion ε charakterisiert hierbei die Zustandsverteilung vollständig.

Aus § 2 geht hervor, daß, wenn die Zustandsverteilung konstant ist, was bei sehr großen Werten von t nach unseren

Voraussetzungen stets der Fall ist, $\varepsilon = \text{konst.}$ sein muß, sodaß also für eine stationäre Zustandsverteilung

$$dN = \text{konst.} \cdot dp_1 \dots dp_n$$

ist.

Daraus folgt sofort, daß die Wahrscheinlichkeit dW dafür, daß die Werte der Zustandsvariablen eines zufällig herausgegriffenen der N Systeme, in dem unendlich kleinen, innerhalb der angenommenen Energiegrenzen gelegenen Gebiete g der Zustandsvariablen gelegen sind, der Ausdruck:

$$dW = \text{konst.} \int_g dp_1 \dots dp_n.$$

Dieser Satz läßt sich auch so aussprechen: Teilt man das ganze in Betracht kommende, durch die angenommenen Energiegrenzen bestimmte Gebiet der Zustandsvariablen in l Teilgebiete $g_1, g_2 \dots g_l$, derart, daß

$$\int_{g_1} = \int_{g_2} = \dots = \int_{g_l},$$

und bezeichnet man mit W_1, W_2 etc. die Wahrscheinlichkeiten dafür, daß die Werte der Zustandsvariablen des beliebig herausgegriffenen Systems in einem gewissen Zeitpunkt innerhalb $g_1, g_2 \dots$ liegen, so ist

$$W_1 = W_2 = \dots = W_l = \frac{1}{l}.$$

Das momentane Zugehören des betrachteten Systems zu einem bestimmten dieser Gebiete $g_1 \dots g_l$ ist also genau ebenso wahrscheinlich, als das Zugehören zu irgend einem anderen dieser Gebiete.

Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß von N betrachteten Systeme zu einer zufällig herausgegriffenen Zeit ε_1 zum Gebiete g_1 , ε_2 zum Gebiete $g_2 \dots \varepsilon_l$ zum Gebiete g_l gehören, ist also

$$W = \left(\frac{1}{l}\right)^N \frac{N!}{\varepsilon_1! \varepsilon_2! \dots \varepsilon_l!},$$

oder auch, da $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \dots \varepsilon_n$ als sehr große Zahlen zu denken sind:

$$\log W = \text{konst.} - \sum_{\varepsilon=1}^{\varepsilon=l} \varepsilon \log \varepsilon.$$

Ist l groß genug, so kann man hierfür ohne merklichen Fehler setzen:

$$\log W = \text{konst.} - \int \varepsilon \log \varepsilon \, d p_1 \dots d p_n.$$

In dieser Gleichung bedeutet W die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die bestimmte, durch die Zahlen $\varepsilon_1, \varepsilon_2 \dots \varepsilon_l$, bez. durch eine bestimmte Funktion ε von $p_1 \dots p_n$ gemäß Gleichung (2') ausgedrückte Zustandsverteilung zu einer bestimmten Zeit herrscht.

Wäre in dieser Gleichung $\varepsilon = \text{konst.}$, d. h. von den p_r unabhängig zwischen den betrachteten Energiegrenzen, so wäre die betrachtete Zustandsverteilung stationär, und, wie leicht zu beweisen, der Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit W der Zustandsverteilung ein Maximum. Ist ε von den Werten der p_r abhängig, so läßt sich zeigen, daß der Ausdruck für $\log W$ für die betrachtete Zustandsverteilung kein Extremum besitzt, d. h. es gibt dann von der betrachteten Zustandsverteilung unendlich wenig verschiedene, für welche W größer ist.

Verfolgen wir die betrachteten N Systeme eine beliebige Zeit hindurch, so wird sich die Zustandsverteilung, also auch W beständig mit der Zeit ändern, und wir werden anzunehmen haben, daß immer wahrscheinlichere Zustandsverteilungen auf unwahrscheinliche folgen werden, d. h. daß W stets zunimmt, bis die Zustandsverteilung konstant und W ein Maximum geworden ist.

In den folgenden Paragraphen wird gezeigt, daß aus diesem Satze der zweite Hauptsatz der Thermodynamik gefolgert werden kann.

Zunächst ist:

$$- \int \varepsilon' \log \varepsilon' \, d p_1 \dots d p_n \geq - \int \varepsilon \log \varepsilon \, d p_1 \dots d p_n,$$

wobei durch die Funktion ε die Zustandsverteilung der N Systeme zu einer gewissen Zeit t , durch die Funktion ε' die Zustandsverteilung zu einer gewissen späteren Zeit t' bestimmt, und die Integration beiderseits über alle Werte der Variablen zu erstrecken ist. Wenn ferner die Größen $\log \varepsilon$ und $\log \varepsilon'$ der

einzelnen unter den N Systemen sich nicht merklich von einander unterscheiden, so geht, da

$$\int \varepsilon dp_1 \dots dp_n = \int \varepsilon' dp_1 \dots dp_n = N,$$

die letzte Gleichung über in:

$$(6) \quad -\log \varepsilon' \geq -\log \varepsilon.$$

§ 8. Anwendung der gefundenen Resultate auf einen bestimmten Fall.

Wir betrachten eine endliche Zahl von physikalischen Systemen $\sigma_1, \sigma_2 \dots$, welche zusammen ein isoliertes System bilden, welches wir Gesamtsystem nennen wollen. Die Systeme $\sigma_1, \sigma_2 \dots$ sollen thermisch nicht merklich in Wechselwirkung stehen, wohl aber können sie sich adiabatisch beeinflussen. Die Zustandsverteilung eines jeden der Systeme $\sigma_1, \sigma_2 \dots$, die wir Teilsysteme nennen wollen, sei bis auf unendlich kleines eine stationäre. Die absoluten Temperaturen der Teilsysteme können beliebig und voneinander verschieden sein.

Die Zustandsverteilung des Systems σ_1 wird sich nicht merklich von derjenigen Zustandsverteilung unterscheiden, welche gelten würde, wenn σ_1 mit einem physikalischen System von derselben Temperatur in Berührung stände. Wir können daher dessen Zustandsverteilung durch die Gleichung darstellen:

$$dw_1 = e^{c_{(1)} - 2h_{(1)} E_{(1)}} \int_g dp_1^{(1)} \dots dp_n^{(1)},$$

wobei die Indizes (1) die Zugehörigkeit zum Teilsystem σ_1 andeuten sollen.

Analoge Gleichungen gelten für die übrigen Teilsysteme. Da die augenblicklichen Werte der Zustandsvariablen der einzelnen Teilsysteme von denen der anderen unabhängig sind, so erhalten wir für die Zustandsverteilung des Gesamtsystems eine Gleichung von der Form:

$$(7) \quad dw = dw_1 \cdot dw_2 \dots = e^{\sum c_v - 2h_v E_v} \int_g dp_1 \dots dp_n,$$

wobei die Summation über alle Systeme, die Integration über das beliebige in allen Variablen des Gesamtsystems unendlich kleine Gebiet g zu erstrecken ist.

Wir nehmen nun an, daß die Teilsysteme $\sigma_1, \sigma_2 \dots$ nach einer gewissen Zeit in beliebige Wechselwirkung zueinander treten, bei welchem Prozesse aber das Gesamtsystem stets ein isoliertes bleiben möge. Nach Verlauf einer gewissen Zeit möge ein Zustand des Gesamtsystems eingetreten sein, bei welchem die Teilsysteme $\sigma_1, \sigma_2 \dots$ einander thermisch nicht beeinflussen und bis auf unendlich kleines sich im stationären Zustand befinden.

Es gilt dann für die Zustandsverteilung des Gesamtsystems eine Gleichung, welche der vor dem Prozesse gültigen vollkommen analog ist:

$$(7') \quad dw' = dw'_1 \cdot dw'_2 \dots = e^{\sum (c'_v - 2h'_v E'_v)} \int dp_1 \dots dp_n.$$

Wir betrachten nun N solcher Gesamtsysteme. Für jedes derselben gelte bis auf unendlich kleines zur Zeit t die Gleichung (7), zur Zeit t' die Gleichung (7'). Es wird dann die Zustandsverteilung der betrachteten N Gesamtsysteme zu den Zeiten t und t' gegeben sein durch die Gleichungen:

$$dN_t = N \cdot e^{\sum (c_v - 2h_v E_v)} \cdot dp_1 \dots dp_n.$$

$$dN_{t'} = N \cdot e^{\sum (c'_v - 2h'_v E'_v)} \cdot dp_1 \dots dp_n.$$

Auf diese beiden Zustandsverteilungen wenden wir nun die Resultate des vorigen Paragraphen an. Es sind hier sowohl die

$$\epsilon = N \cdot e^{\sum (c_v - 2h_v E_v)}$$

als auch die

$$\epsilon' = N \cdot e^{\sum (c'_v - 2h'_v E'_v)}$$

für die einzelnen der N Systeme nicht merklich verschieden, sodaß wir Gleichung (6) anwenden können, welche liefert

$$\sum (2h' E' - c') \cong \sum (2h E - c),$$

oder indem man beachtet, daß die Größen $2h_1 E_1 - c_1, 2h_2 E_2 - c_2, \dots$ nach § 6 bis auf eine universelle Konstante mit den Entropien $S_1, S_2 \dots$ der Teilsysteme übereinstimmen:

$$(8) \quad S'_1 + S'_2 + \dots \cong S_1 + S_2 + \dots,$$

d. h. die Summe der Entropien der Teilsysteme eines isolierten Systems ist nach einem beliebigen Prozesse gleich oder größer als die Summe der Entropien der Teilsysteme vor dem Prozesse.

§ 9. Herleitung des zweiten Hauptsatzes.

Es liege nun ein isoliertes Gesamtsystem vor, dessen Teilsysteme W , M und $\Sigma_1, \Sigma_2 \dots$ heißen mögen. Das System W , welches wir Wärmereservoir nennen wollen, besitze gegen das System M (Maschine) eine unendlich große Energie. Ebenso sei die Energie der miteinander in adiabatischer Wechselwirkung stehenden Systeme $\Sigma_1, \Sigma_2 \dots$ gegen diejenige der Maschine M unendlich groß. Wir nehmen an, daß die sämtlichen Teilsysteme $M, W, \Sigma_1, \Sigma_2 \dots$ sich im stationären Zustand befinden.

Es durchlaufe nun die Maschine M einen beliebigen Kreisprozeß, wobei sie die Zustandsverteilungen der Systeme $\Sigma_1, \Sigma_2 \dots$ durch adiabatische Beeinflussung unendlich langsam ändere, d. h. Arbeit leiste, und von dem Systeme W die Wärmemenge Q aufnehme. Am Ende des Prozesses wird dann die gegenseitige adiabatische Beeinflussung der Systeme $\Sigma_1, \Sigma_2 \dots$ eine andere sein als vor dem Prozesse. Wir sagen, die Maschine M hat die Wärmemenge Q in Arbeit verwandelt.

Wir berechnen nun die Zunahme der Entropie der einzelnen Teilsysteme, welche bei dem betrachteten Prozeß eintritt. Die Zunahme der Entropie des Wärmereservoirs W beträgt nach den Resultaten des § 6 $-Q/T$, wenn T die absolute Temperatur bedeutet. Die Entropie von M ist vor und nach dem Prozeß dieselbe, da das System M einen Kreisprozeß durchlaufen hat. Die Systeme $\Sigma_1, \Sigma_2 \dots$ ändern ihre Entropie während des Prozesses überhaupt nicht, da diese Systeme nur unendlich langsame adiabatische Beeinflussung erfahren. Die Entropievermehrung $S' - S$ des Gesamtsystems erhält also den Wert

$$S' - S = -\frac{Q}{T}.$$

Da nach dem Resultate des vorigen Paragraphen diese Größe $S' - S$ stets ≥ 0 ist, so folgt

$$Q \leq 0.$$

Diese Gleichung spricht die Unmöglichkeit der Existenz eines Perpetuum mobile zweiter Art aus.

Bern, Januar 1903.

(Eingegangen 26. Januar 1903.)