Physikalische Zeitschrift. 15. Jahrgang. 1914. Seite 657—663.

Zum Boltzmannschen Entropie-Wahrscheinlichkeits-Theorem[1]). I.

Von P. Ehrenfest.

Die Fragestellung[2]). Die Untersuchungen von Boltzmann über die mechanisch-statistischen Wurzeln des II. Hauptsatzes und insbesondere seine Ableitung der Gleichung

$$\frac{\delta E + A_1 \delta a_1 + A_2 \delta a_2 + \dots}{T} = k \delta \lg W \quad (1)$$

stützen sich auf eine bestimmte Festsetzung darüber, welche Gebiete des „Molekülphasenraums" („μ-Raums")[3]) als „a priori gleichwahrscheinlich" gelten sollen: Gebiete, denen im μ-Raum gleichgroße Volumina $\int dq_1 \dots dp_r$ entsprechen. Mit anderen Worten: Boltzmann belegt den (q, p)-Raum mit überall gleichem „Gewicht"[4])

$$G(q, p) = \text{const.} \quad (2)$$

Planck war bekanntlich der erste, der sich in seiner Strahlungstheorie zu einer allgemeineren $G(q, p)$-Wahl entschloß, um dem sonst unvermeidlichen Equipartitionstheorem zu entgehen. Die anschließende „Quantentheorie" führt solche freiere $G(q, p)$-Wahl in die verschiedensten Gebiete der statistischen Physik ein[5]). Insbesondere hat kürzlich Debye dem Planckschen Ansatz eine vielversprechende Verallgemeinerung gegeben[6]).

Mit der Boltzmannschen Voraussetzung (2) fällt zunächst auch die von Boltzmann gegebene Ableitung der Beziehung (1). Man hat aber — in Umkehrung des Boltzmannschen Gedankengangs — diese Beziehung (nach dem Vorgang von Planck und Einstein) als Postulat festgehalten: als „Boltzmannsches Prinzip". Indem man so in allen Fällen von vornherein

$$S = k \lg W \quad (3)$$

als die Entropie oder

$$F = E - kT \lg W \quad (4)$$

als die freie Energie ansieht, gelangt man unmittelbar zu bestimmten Ausdrücken, z. B. für die spezifische Wärme oder insbesondere auch für die Kräfte, die das System „in Richtung der Parameter a_1, a_2 ..." ausübt.

$$A_1 = -\frac{\partial F(T, a)}{\partial a_1}. \quad (5)$$

Dieses überaus elegante und fruchtbare Verfahren[1]) drängt zu einer Frage, die, soviel ich weiß, noch nicht behandelt worden ist[2]): Sobald wir eine bestimmte Festsetzung über die Gewichtsfunktion im Molekülphasenraum getroffen haben, ist die entsprechende „wahrscheinlichste" Zustandsverteilung der Moleküle des betrachteten Körpers in ihrer Abhängigkeit von seiner Totalenergie E und den Parametern a_1, a_2 ... vollständig determiniert; damit aber auch die Summe der Kräfte, die die Moleküle in der Richtung z. B. des Parameters a_1 ausüben (siehe Gleichung (11)). Das gibt also eine direkte „dynamische" Festlegung der Kraft A_1. Unsere Frage lautet:

Für welche Klasse von Gewichtsfunktionen fällt der direkt „dynamisch" berechnete Wert von $A_1, A_2 \dots$ mit dem aus (3), (4) „quasi-thermodynamisch" berechneten Wert (5) zusammen?

Ich habe hier die Formulierung meiner Frage an die jetzt üblich gewordene Darstellungsweise angepaßt, die eben die Gleichung (1) als Postulat an die Spitze stellt. Ihr eigentlicher Kern aber tritt deutlicher in der folgenden Formulierung hervor, die der ursprünglichen Boltzmannschen Darstellungsweise entspricht[3]):

Bei welchen Gewichtsfunktionen $G(q, p; a_1, a_2)$ im Molekülphasenraum besitzt der für die „wahrscheinlichsten" Zustandsverteilungen berechnete Ausdruck

---

1) Eine ausführlichere Darstellung soll demnächst in den Versl. d. Ak. v. Wetensch. Amsterd. erscheinen. Dort werden auch die Beweise, die hier nur angedeutet sind (siehe besonders § 3 und 4), vollständig gegeben.

2) Diese Frage haben wir schon in Math. Enc. IV. 29 (Statistische Mechanik), Fußnote 237a, formuliert. [Die dort erwähnte russische Publikation ist nicht erschienen.]

3) Der $2r$-dimensionale Molekülphasenraum heiße μ-Raum, im Gegensatz zum $2Nr$-dimensionalen Gasphasenraum (γ-Raum). Vgl. Math. Enc. IV. 29, § 9b und 12a.

4) Eine etwas andere Formulierung unserer Fragestellung unter Vermeidung des Begriffes „Gewichtsfunktion $G(q, p, a)$" siehe in § 8.

5) Vgl. § 6.

6) Vgl. § 6.

1) Das Schema dieses Verfahrens findet man z. B. bei M. Planck, Vorles. über Wärmestrahl., II. Aufl., § 129 bis 132, 1913. In etwas anderer Form bei P. Debye, Zustandsgl. u. Quantenhypothese (Wolfskehlvorträge 1913), § 2.

2) In einem speziellen Falle habe ich sie an folgender Stelle behandelt: P. Ehrenfest, Welche Züge der Lichtquantenhypothese ..., Ann. d. Phys. **36**, 91, § 5, 1911.

3) Das ist auch im wesentlichen die Formulierung, in welcher wir die Frage schon in Math. Enc. IV. 29, Fußnote 237a, aufstellten.

$$\delta E + A_1 \delta a_1 + A_2 \delta a_2 + \dots \qquad (6)$$

a) überhaupt integrierende Faktoren,

b) unter ihnen einen solchen, der sich bei „Koppelung" zweier Systeme wie T^{-1} verhält.

Die Aufsuchung der allgemeinsten $G(q,p,a)$ dieser Art bietet Schwierigkeiten, die ich nicht zu überwinden vermochte; insbesondere auch wegen der verlangten Eigenschaft (b).

Wohl aber entwickle ich im folgenden

1. Für die $G(q, p, a)$ dieser Art eine hinreichend notwendige Relation: die „δG-Bedingung" (§ 3 Ende), die, wie mir scheint, für alle künftigen Verallgemeinerungen des Planckschen Energiestufenansatzes bindend und eben dadurch führend bleiben muß.

2. Stelle ich an Hand dieser „δG-Bedingung" eine sehr ausgedehnte, explicit angebbare Klasse von $G(q, p, a)$ auf, welche die Debyesche und damit auch die Plancksche Gewichtswahl als Spezialfall umfassend, in der Tat den Forderungen (a), (b) genügt.

In der vorliegenden Note beschränke ich mich auf solche stationäre Zustandsverteilungen, die sich durch Einführung einer passenden $G(q, p, a)$ als „wahrscheinlichste" Verteilungen charakterisieren lassen. — In einer folgenden Note will ich zeigen, daß gewisse stationäre Zustandsverteilungen, mit denen man jetzt arbeitet, sich nicht mehr als solche „wahrscheinlichste" Verteilungen darstellen lassen, und will ihr Verhältnis zum Boltzmannschen Prinzip einerseits und zum II. Hauptsatz anderseits diskutieren.

§ 1. Annahmen und Festsetzungen. Dynamische Berechnung der „zugeführten Wärme" δQ. — N gleiche Moleküle von r Freiheitsgraden. Zustandsverteilung: Verteilung der N Molekülphasenpunkte über den $2r$-dimensionalen μ-Raum $(q_1 \dots q_r; p_1 \dots p_r)$. Die Energie des „Gases" sei gleich der Summe der Energien der einzelnen Moleküle[1]). Die potentielle Energie eines Moleküls hänge außer von $q_1 \dots q_r$ auch noch von zwei „langsam veränderlichen Parametern a_1, a_2" ab:

$$\chi(q_1 \dots q_r;\ a_1, a_2), \qquad (7)$$

und dadurch auch die volle Energie eines Moleküls

$$\varepsilon(q_1 \dots q_r;\ p_1 \dots p_r;\ a_1, a_2). \qquad (8)$$

Kraft eines Moleküls in Richtung a_1:

$$-\frac{\partial \chi}{\partial a_1} = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial a_1}. \qquad (9)$$

Annahme [A]: Bei gegebenen Werten von a_1, a_2 gibt es zu jedem gegebenen Werte der Totalenergie E des Gases eine, und nur eine stationäre Zustandsverteilung des Gases:

$$f(q_1 \dots p_r,\ a_1, a_2, E). \qquad (10)$$

Totale Kraft A_1 des Gases in Richtung a_1 wegen Stationärität von (10) nach (9) gleich:

$$A_1(E, a_1, a_2) = -\int d\tau \cdot f(q, p;\ E, a) \frac{\partial \varepsilon}{\partial a_1}, \qquad (11)$$

wo

$$d\tau = dq_1 \dots dp_r, \qquad (12)$$

und Integration über unendlichen μ-Raum. Unendlich langsamer Übergang

$$a_1, a_2, E \to a_1 + \delta a_1,\ a_2 + \delta a_2,\ E + \delta E, \qquad (13)$$

Arbeitsabgabe des Gases nach außen:

$$A_1 \delta a_1 + A_2 \delta a_2 = -\int d\tau \int \delta \varepsilon, \qquad (14)$$

wo

$$\delta \varepsilon(q, p, a) = \frac{\partial \varepsilon}{\partial a_1} \delta a_1 + \frac{\partial \varepsilon}{\partial a_2} \delta a_2. \qquad (15)$$

Definition der „zugeführten Wärme"

$$\delta Q = \delta E - \int d\tau \int \delta \varepsilon. \qquad (16)$$

Wegen

$$E = \int d\tau \int \varepsilon, \qquad (17)$$

$$\delta E = \int d\tau\, \varepsilon\, \delta f + \int d\tau \int \delta \varepsilon, \qquad (18)$$

wo

$$\delta f(q, p, E, a) = \frac{\partial f}{\partial E} \delta E + \frac{\partial f}{\partial a_1} \delta a_1 + \frac{\partial f}{\partial a_2} \delta a_2. \qquad (19)$$

Gibt (18) in (16) eingesetzt auch:

$$\underline{\delta Q = \int d\tau\, \varepsilon\, \delta f}. \qquad (20)$$

§ 2. Umformung von δQ für den Fall, daß die stationäre Zustandsverteilung $f(q, p; E, a_1, a_2)$ sich als „wahrscheinlichste" Verteilung charakterisieren läßt, die bei gegebenen E, a_1, a_2 zu einer bestimmten Gewichtsfunktion $G(q, p, a_1, a_2)$ gehört. Die „δG-Bedingung". Die Frage, für welche $f(q, p, E, a_1, a_2)$ die Größe δQ überhaupt integrierende Multiplikatoren besitzt, läßt sich einigermaßen noch allgemein behandeln. Aber die daran anschließende Forderung — daß unter ihnen einer vorkommt, der sich bei der Koppelung zweier Systeme wie T^{-1} verhält — gewinnt eine greifbare Form nur erst dann, wenn man die betrachteten $f(q, p, E, a_1, a_2)$ in der einen oder anderen Weise beschränkt.

Sei — in Verallgemeinerung[1]) der Annahme von Boltzmann —

$$G(q_1 \dots p_r;\ a_1, a_2)\, dq_1 \dots dp_r \qquad (21)$$

1) Diese lästige Beschränkung — vgl. Math. Enc. IV. 29, § 12c und Fußnote 38 — ist nicht ohne Weitläufigkeit zu umgehen.

1) Schon die Plancksche Energiestufenhypothese führt Gewichtsfunktionen ein, die von Parametern a abhängen: z. B. von der Härte der Resonatoren oder der Eigenschwingungen eines elastischen Körpers. Vgl. § 8 u. 6.

die „Wahrscheinlichkeit a priori" dafür, daß die Phase eines individuellen von unseren N Molekülen im Element $dq_1 \dots dp_r$ des μ-Raums liegt, wobei die „Gewichtsfunktion" der Forderung

$$\int d\tau\, G = 1 \,, \qquad (22)^{1})$$

genüge — das Integral über den unendlichen μ-Raum erstreckt. Die Wahrscheinlichkeit einer beliebigen Verteilung

$$\varphi(q_1 \dots p_r)\, d\tau \qquad (23)$$

ist dann

$$W = \Pi(G\, d\tau)^{\varphi\, d\tau} \cdot \frac{N!}{\Pi(\varphi\, d\tau)!}, \qquad (24)$$

und mit üblicher Annäherung:

$$\lg W = C + \int d\tau\, \varphi \left[\lg \frac{G}{\varphi} + 1\right], \qquad (25)$$

wo C unabhängig von a_1, a_2 und von der Wahl des $\varphi(q, p)$. Die „wahrscheinlichste" Verteilung bei Nebenbedingungen

$$\int d\tau\, \varphi = N, \qquad (26)$$

$$\int d\tau\, \varepsilon\, \varphi = E \qquad (27)$$

ist dann:

$$f = N \frac{e^{-\mu\varepsilon} G}{\int d\tau\, e^{-\mu\varepsilon} G}. \qquad (28)$$

Der in (28) verbleibende Parameter μ — eingeführt als Lagrangescher Multiplikator der Nebenbedingung (27) — wird durch diese Nebenbedingung, d. h. durch

$$N \frac{\int d\tau\, e^{-\mu\varepsilon} G\, \varepsilon}{\int d\tau\, e^{-\mu\varepsilon} G} = E \qquad (29)$$

als bestimmte Funktion von E, a_1, a_2 festgelegt

$$\mu = \mu(E, a_1, a_2). \qquad (30)$$

Annahme [B]. Die stationäre Verteilung $f(q, p, E, a)$, von der die Annahme [A] spricht, sei im obigen Sinne zugleich als „wahrscheinlichste" charakterisierbar, sei also von der Form (28).

In diesem Falle läßt sich die Gleichung (20) nach kurzer Zwischenrechnung auf die Form bringen

$$\mu\, \delta Q = \delta(\mu E + N \lg Z) - \frac{N}{Z} \int d\tau\, e^{-\mu\varepsilon}\, \delta G, \qquad (31)$$

wo

$$Z(a_1, a_2, E) = \int d\tau\, e^{-\mu\varepsilon} G \qquad (32)$$

und

$$\delta G(q, p, a) = \frac{\partial G}{\partial a_1} \delta a_1 + \frac{\partial G}{\partial a_2} \delta a_2 . \qquad (33)$$

Andererseits wird $\lg W$, falls man in (25) die Verteilung (28) einsetzt, zu folgender Funktion von E, a_1, a_2:

$$\lg W = \mu E + N \lg Z + C', \qquad (34)$$

wo C' unabhängig von a_1, a_2, E. Somit ist hier:

$$\delta \lg W = \delta(\mu E + N \lg Z). \qquad (35)$$

Der Vergleich von (31) und (35) zeigt also, daß:

$$\mu\, \delta Q - \delta \lg W = \frac{N}{Z} \int d\tau\, e^{-\mu\varepsilon}\, \delta G. \qquad (35a)$$

An Beispielen kann man zeigen, daß die rechte Seite nicht immer gleich Null ist[1]).

Die hinreichende und notwendige Bedingung[2]) dafür, daß im Sinne des Boltzmannschen Theorems die rechte Seite von (35a) bei beliebigen Werten von μ und a gleich Null sei, ist: Das Integral von δG, erstreckt über die zwischen zwei beliebigen Energieflächen gelegene μ-Raum-Schale, verschwindet, d. h.

$$\int_{\varepsilon(q,p,a)=B}^{\varepsilon(q,p,a)=A} d\tau\, \delta G = 0 \,. \quad [\text{„}\delta G\text{-Bedingung".}]$$

§ 4. Ein geometrischer Hilfssatz. Sei $\Phi(x_1 \dots x_n; a_1, a_2)$ eine zunächst noch beliebige Funktion der Größen $x_1 \dots x_n$, a_1, a_2. Bei gegebenen Werten von a_1, a_2 bestimmt die Gleichung

$$\Phi(x_1 \dots x_n; a_1, a_2) = \Phi(x_{10} \dots x_{n0}; a_1, a_2) \qquad (36)$$

im n-dimensionalen $x_1 \dots x_n$-Raume eine $(n-1)$ dimensionale „Φ-Fläche", die durch den willkürlich gewählten Punkt $(x_{10} \dots x_{n0})$ geht. Sei nun $\Phi(x, a)$ so beschaffen, daß jene Φ-Fläche für jedes endliche Wertesystem $x_{10} \dots x_{n0}, a_1, a_2$ ganz im Endlichen verläuft und geschlossen ein n-dimensionales Volumen $i(x_{10} \dots x_{n0}; a_1, a_2)$ umspannt. Bei gegebenen Werten von a_1, a_2 wird so jedem Punkte $x_1 \dots x_n$ des Raumes eine Zahl

$$i(x_1 \dots x_n, a_1, a_2) \qquad (37)$$

zugeordnet, die das Volumen angibt, das die durch den Punkt $(x_1 \dots x_n)$ gehende Φ-Fläche umschließt. Diese „Volumzahl von $x_1 \dots x_n$" erleidet eine Veränderung

$$\delta i = \frac{\partial i}{\partial a_1} \delta a_1 + \frac{\partial i}{\partial a_2} \delta a_2 , \qquad (38)$$

wenn man bei festgehaltenem $x_1 \dots x_n$ die Parameter a_1, a_2 — und damit die Gestalt der

1) Vgl. dazu § 5.

1) Vgl. § 7, Fußnote.

2) Daß die δG-Bedingung hinreichend ist, sieht man unmittelbar. Um ihre Notwendigkeit zu beweisen, bedarf man des folgenden Hilfssatzes: Soll

$$\int_0^\infty dx\, e^{-\mu x}\, \Phi(x, a) = 0$$

sein für alle Werte von μ und a, so muß sein:

$$\Phi(x, a) = 0.$$

Φ-Flächen! — verändert. Sei Γ eine „reine Funktion von i", d. h. eine solche Funktion von $x_1 \dots x_n$, a_1, a_2, daß sie diese Größen ausschließlich in der Verbindung $i(x_1 \dots x_n, a_1, a_2)$ enthält:

$$\Gamma = \Gamma[i(x_1 \dots x_n, a_1, a_2)], \tag{39}$$

und sei also

$$\delta\Gamma = \frac{d\Gamma}{di}\delta i, \tag{40}$$

die Veränderung, welche Γ in einem festgehaltenen Punkte $x_1 \dots x_n$ bei Änderung der Parameter a_1, a_2 erfährt. Es läßt sich dann beweisen:

Theorem: $$\int_{\Phi=A}^{\Phi=B} \cdots \int dx_1 \dots dx_n \delta\Gamma = 0, \tag{41}$$

wo die Integration über die „Raumschale" erstreckt ist, die zwischen den zwei beliebig herausgegriffenen Φ-Flächen liegt:

$$\Phi(x, a) = A, \quad \Phi(x, a) = B. \tag{42}$$

§ 4. Eine Klasse von Gewichtsfunktionen: $G(q, p, a) = \Gamma(i)$, bei denen für die zugehörige „wahrscheinlichste" Verteilung die Relation $\mu\delta Q = \delta \lg W$ gültig ist. Die Analogie zwischen μ und T^{-1}. Bezeichne bei gegebenen Werten von a_1, a_2 die Größe

$$i(q_1 \dots p_r; a_1, a_2) \tag{43}$$

das $2r$-dimensionale Volumen, das im μ-Raum von der durch den Punkt $q_1 \dots p_r$ gehenden Hyperfläche

$$\varepsilon(q_1 \dots p_r; a_1, a_2) = \text{const} \tag{44}$$

umschlossen wird[1]). Wir betrachten nun in Verallgemeinerung der Ansätze von Planck[2]) und Debye[3]) speziell solche Gewichtsfunktionen $G(q_1 \dots p_r, a_1, a_2)$, welche die Größen $q_1 \dots p_r$, a_1, a_2 ausschließlich in der Verbindung $i(q_1 \dots p_r, a_1, a_2)$ enthalten:

Annahme [C]: $$G(q, p, a) = \Gamma(i). \tag{45}$$

In diesem Falle wird — das läßt sich aus dem Theorem (41) ableiten — das in der rechten Seite von (35a) auftretende Integral gleich Null:

$$\int d\tau\, e^{-\mu\varepsilon}\delta G = 0, \tag{46}$$

und somit wirklich

$$\mu\delta Q = \delta \lg W. \tag{47}$$

$\mu(E, a)$ besitzt folgende Analogien zum Reziproken der absoluten Temperatur $T(E, a_1, a_2)$ eines warmen Körpers:

(I.) $\mu(E, a)$ ist — siehe Gleichung (47) — einer der (unendlich vielen) integrierenden Multiplikatoren von

$$\delta Q = \delta E + A_1\delta a_1 + A_2\delta a_2. \tag{48}$$

(II.) Betrachtet man zwei Körper K' und K'':

$$\left.\begin{aligned} K' \to N' \text{ Moleküle; } & q_1' \dots p_r', \; a_1', \; a_2'; \\ & \varepsilon'(q', p', a'), \; G'(q', p', a'), \\ K'' \to N'' \text{ Moleküle; } & q_1'' \dots p_r''; \; a_1'', \; a_2''; \\ & \varepsilon''(q'', p'', a''), \; G''(q'', p'', a''), \end{aligned}\right| \tag{49}$$

und sucht die „wahrscheinlichste" unter den Zustandsverteilungen beider Körper, die mit einem gegebenen Wert der Energiesumme beider Körper

$$\int d\tau'\, \varphi'\, \varepsilon' + \int d\tau''\, \varepsilon''\, \varphi'' = E \tag{50}$$

verträglich sind, so ist der Parameter μ in der Zustandsverteilung beider Körper gleich groß:

$$\mu'(E', a') = \mu''(E'', a'') \tag{51}$$

(nämlich gleich dem Multiplikator der einen Energie-Nebenbedingung (50)).

§ 5. Die Festsetzung $\int d\tau\, G = 1$, insbesondere im Falle $G(q, p, a) = \Gamma(i)$[1]). Soll $G\,d\tau$ eine „Wahrscheinlichkeit" bedeuten, so muß man die Festsetzung

$$\int d\tau\, G = 1 \tag{52}$$

treffen. Insbesondere wird man diese Festsetzung nicht ohne weiteres ignorieren können, wenn man durch sehr allgemeine Erwägungen aus der Additivität der Entropie einerseits und der Größe $\lg W$ andererseits die Beziehung erweisen will:

$$S = k \lg W. \tag{53}$$

Auch gegenüber der Forderung (52) besitzen nun die Gewichtsfunktionen $G(q, p, a) = \Gamma(i)$ eine bemerkenswerte Sonderstellung. Während nämlich für irgendeine Funktion $g(q, p, a)$ der Wert des über den unendlichen μ-Raum erstreckten Integrals

$$\int d\tau\, g(q, p, a) = I(a_1, a_2) \tag{54}$$

sich im allgemeinen mit a_1, a_2 verändert, ist in dem speziellen Fall, wo $g(q, p, a)$ die Größen q, p, a ausschließlich in der Verbindung $i(q, p, a)$ enthält,

$$\int d\tau\, \gamma(i) = \int_0^\infty di\, \gamma(i) = I_0 \tag{55}$$

eine von a_1, a_2 unabhängige Zahl. Nun

1) Auch im $2Nr$-dimensionalen Gasphasenraum (γ-Raum) läßt sich die analoge Größe definieren: Das $2Nr$ dimensionale Volumen, das im γ-Raum von der durch einen gegebenen γ-Punkt gehenden Hyperfläche konstanter Totalenergie E umschlossen wird. Von dieser Funktion $V(q_1 \dots p_{rN}, a)$ haben Gebrauch gemacht: Gibbs, Statist. Mechanik, Kap. VIII; A. Einstein, Ann. d. Phys. **9**, 417, 1902; **11**, 170, 1903; **14**, 359, 1904; P. Hertz, Ann. d. Phys. **33**, 225 und 834, 1910; Math. Ann. **74**, 153, 1913; L. S. Ornstein, Arch. Néerland. 1911, S. 159. — Die Funktion $i(q_1 \dots p_r, a_1, a_2)$ im μ-Raum spielt eine Rolle bei Planck, Theorie d. Wärmestrahl., I. Aufl. (1906), § 150 Ende und P. Debye, Wolfskehlvortrag, § 3.

2) l. c.

3) l. c.

1) Vgl. § 8, wie diese Festsetzung umgangen werden kann.

kann man natürlich immer die Forderung (52) durch die Gewichtswahl

$$G(q, p, a) = g(q, p, a) \cdot [I(a_1, a_2)]^{-1}, \quad (56)$$

$$\Gamma(i) = \gamma(i) \cdot [I_0]^{-1}, \quad (57)$$

befriedigen; dabei aber zeigt sich sofort, daß im Falle (54), (56) die Weglassung bzw. Einführung des variablen Faktors $[I(a_1, a_2)]^{-1}$ für die Erfüllung der Gleichung $\mu \delta Q = \delta \lg W$ von entscheidender Bedeutung sein kann, während im Falle (55), (57) die Weglassung oder Einführung des konstanten Faktors $[I_0]^{-1}$ für die Erfüllung jener Gleichung bedeutungslos ist. Man hat nämlich folgendes zu beachten: Die Multiplikation der Größe $G(q, p, a)$ mit einem Faktor $\lambda(a_1, a_2)$ läßt nach Gleichung (28), (29) und (20) den Wert von f, μ und schließlich von $\mu \delta Q$ völlig ungeändert; die Größe $\delta \lg W$ hingegen erhält dabei nach (24), (25) das Zusatzglied

$$N \delta \lg \lambda(a_1, a_2),$$

daß nur dann $= 0$ wird; falls λ mit a_1, a_2 nicht wirklich verändert.

Bemerkung. In diesem Paragraphen wurde stillschweigend vorausgesetzt, daß die Integrale (54) bzw. (55) endliche Werte liefern, trotzdem sie über den unendlichen μ-Raum erstreckt sind. Vgl. aber § 6, Ende.

§ 6. Die in der Literatur behandelten Gewichtsansätze sind Spezialfälle der Klasse $G(q, p, a) = \Gamma(i)$.

1. Die Boltzmannsche Gewichtswahl: Gleichung (2). — Spezialisierung: $\Gamma(i)$ auch noch von i unabhängig.

2. Der Plancksche Ansatz für Resonatoren mit einem Freiheitsgrad. Spezialisierungen:

a) $r = 1$,

b) $\varepsilon(q, p, a) = \frac{1}{2}(\alpha^2 q^2 + \beta^2 p^2)$,

c) $\Gamma(i) =$
$=$ 1 für $i(q, p, a) = 0, h, 2h, 3h \ldots$[1])
0 für alle anderen Werte von $i(q, p, a)$.

3. Eine von mir behandelte Verallgemeinerung des Planckschen Ansatzes[2]). Spezialisierungen:

a) $r = 1$,

b) $\varepsilon(q, p, a) = \frac{1}{2}(\alpha^2 q^2 + \beta^2 p^2)$,

c) $\Gamma(i) =$ beliebige Funktion $\gamma\left(\frac{\varepsilon}{\nu}\right)$, wo

$$\nu = \frac{\alpha \beta}{2\pi}.$$

1) Planck, l. c. Der Ansatz: $i = \frac{h}{2}, \frac{3h}{2}, \frac{5h}{2} \ldots$ liefert „Nullpunktsenergie" $\frac{h\nu}{2}$.

2) P. Ehrenfest, Ann. d. Phys. **36**, 98, 1911.

4. Die Debyesche Verallgemeinerung des Planckschen Ansatzes[1]). Spezialisierungen:

a) $r = 1$,

b) $\varepsilon(q, p, a) = \frac{1}{2}(\chi(q, a) + \beta^2 p^2)$,

c) $\Gamma(i)$ wie bei Planck.

5. Die von Lorentz vorgeschlagene Übertragung des Quantenansatzes auf rotierende Dipole[2]).

Bemerkung: In allen diesen Fällen divergieren übrigens die Integrale $\int_0^\infty di\, \Gamma(i)$.

§ 7. Ist $G(q, p, a) = \Gamma(i)$ auch schon die allgemeinste Klasse von Gewichtsfunktionen, für welche die Relation $\mu \delta Q = \delta \lg W$ bestehen bleibt? — Sie ist es jedenfalls unter denjenigen $G(q, p, a)$, die (q, p) nur in der Verbindung $\varepsilon(q, p)$ enthalten. Um diese letztere Behauptung zu beweisen, hat man vor allem zu beachten, daß $i(q, p, a)$ längs den ε-Flächen konstant bleibt, also jede längs denselben Flächen konstant bleibende $G(q, p, a)$ auf die Form $K(i, a)$ gebracht werden kann. Soll dann das Integral auf der rechten Seite von (35a) verschwinden, so muß $K(i, a)$ die Bedingung erfüllen

$$\int d\tau\, e^{-\mu \varepsilon(i, a)} \left(\frac{\partial K}{\partial i} \delta i + \frac{\partial K}{\partial a_1} \delta a_1 + \frac{\partial K}{\partial a_2} \delta a_2 \right) = 0 \quad (58)$$

für alle Werte von μ, a_1, a_2, δa_1, δa_2. Unter Heranziehung des Theorems von § 3 beweist man dann, daß $\frac{\partial K}{\partial a_1} = \frac{\partial K}{\partial a_2} = 0$ sein muß, also $K(i, a)$ die Gestalt $\Gamma(i)$ hat.

Bemerkung: Für „Moleküle" von nur einem Freiheitsgrad wird man die Annahme, $G(q, p, a)$ enthalte (q, p) nur in der Verbindung $\varepsilon(q, p)$ ohne weiteres zugeben[3]). Für mehr

1) P. Debye, l. c.

2) H. A. Lorentz, Solvay-Congrès 1911, Rapports S. 447. — Vgl. auch P. Ehrenfest, Spez. Wärme zweiatomiger Gase, Verh. phys. Ges. **15**, 451, 1913; Über ein Theorem von Boltzmann und seine Bezieh. zur Quantentheorie, Versl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam **22**, 586, 1913.

3) Belegt man also zum Beispiel die (q, p)-Ebene des Planckschen Resonators mit dem Gewichte

$$G(q, p, a) = \frac{e^{-\varepsilon(q, p, a)}}{\int_{-\infty}^{+\infty} \int dq\, dp\, e^{-\varepsilon(q, p, a)}},$$

wo $\varepsilon(q, p, a) = \frac{\alpha^2}{2} q^2 + \frac{\beta^2}{2} p^2$ [diese $G(q, p, a)$ erfüllt Gleichung (52), enthält (q, p) nur in der Verbindung $\varepsilon(q, p)$, ist aber nicht von der Form $\Gamma(i)$, wo $i = \frac{2\pi}{\alpha\beta} \varepsilon$], so ist für dieses $G(q, p, a)$ die rechte Seite der Gl. (35a) von Null verschieden.

als einen Freiheitsgrad führt sie hingegen schon im Falle von Resonatoren auf Schwierigkeiten, die H. A. Lorentz hervorgehoben hat[1]). Ich hoffe auf diesen Punkt noch zurückzukommen.

§ 8. Formulierung unserer Frage ohne Heranziehung des Begriffes einer Gewichtsfunktion $G(q, p, a)$. — Der Beweis, den Boltzmann von der Gleichung (1) gab, stützt sich auf eine bestimmte Festsetzung

a) darüber, welche Gebiete des Gasphasenraumes („γ-Raum") einem gegebenen makroskopischen Zustand des warmen Körpers gegenüber gestellt werden sollen;

b) darüber, daß innerhalb dieser Gebiete alle Elemente gleich großen Volumens $\int dq_1 \cdots dp_N$ für die statistischen Rechnungen als gleichberechtigt gelten sollen;

c) daß die relative „Wahrscheinlichkeit" zweier makroskopischer Zustände durch den Quotienten des Volumens derjenigen beiden γ-Gebiete gemessen wird, die unter a) den beiden makroskopischen Zuständen gegenübergestellt werden.

Die von Planck eingeführte Neuerung läßt sich dann so formulieren: Durch seine Energiestufenhypothese hebt Planck inmitten derjenigen γ-Gebiete, die Boltzmann einem gegebenen makroskopischen Zustand gegenüberstellt, gewisse unendlich schmale Teilgebiete als „erlaubt" heraus, während er den Rest „verbietet". Und diese erlaubten Gebiete verändern — das ist für uns besonders wichtig — ihre Form und Lage im Phasenraum, sobald man durch Änderung gewisser „äußerer" Parameter $a_1, a_2 \ldots$ die Härte oder Trägheit des Systems verändert[2]). Geht man nun an Hand dieser Bemerkung die Ableitung durch, die Boltzmann von der Gl. (1) gegeben hat oder auch ihre modifizierten Darstellungen bei Gibbs, Einstein und anderen, so sieht man sofort, daß einige beim Beweis benutzte Transformationen nun nicht mehr ohne weiteres durchführbar sind: die dort verwendeten Integrationsbereiche haben neue, von $a_1\, a_2 \ldots$ abhängige Einschränkungen erhalten. Aber nicht nur die Ableitung der Gl. (1) stößt auf Schwierigkeiten; die Gleichung selbst erweist sich als nur mehr bedingt gültig: Nicht bei jeder beliebigen Art der Heraushebung von „erlaubten" Teilgebieten bleibt die Gleichung (1) bestehen, sondern nur dann, wenn diese Heraushebung gewissen Beschränkungen unterworfen ist. (Diese sind bei Planck und Debye erfüllt.) — Der Anschluß an unsere frühere Behandlungsweise wird durch folgende Bemerkungen hergestellt:

1. Die „Gewichtsfunktion" $G(q, p, a)\, d\tau$ mißt den erlaubten Teil des Phasenelements $d\tau$ im μ-Raum.

2. Dementsprechend mißt die Größe (24) den „erlaubten" Teil des zur Zustandsverteilung φ gehörigen „γ-Zell-Sternes" (vgl. Math. Enc. IV, 29, § 12b).

3. Da unter allen Zustandsverteilungen φ, die mit gegebener Totalenergie E verträglich sind, die „wahrscheinlichste" Verteilung (28) einen erdrückend großen Wert für (24) aufliefert, so darf man — mit einer bisher immer akzeptierten Vernachlässigung — behaupten: Der „erlaubte" Teil des γ-Volumens aller Gasphasenpunkte, welche mit gegebener Totalenergie E des Gases verträglich sind, wird gemessen durch die Größe (24), falls man in sie statt φ die entsprechende „wahrscheinlichste" Verteilung (28) einsetzt. So rechtfertigt sich die rechte Seite von (34) als Maß für den Logarithmus der „Wahrscheinlichkeit".

Leiden, Mai 1914.

(Eingegangen 18. Mai 1914.)

1) H. A. Lorentz, Over de theorie der energie-elementen. Versl. Akad. v. Wetensch. Amsterdam. Febr. 1912.

2) Beispiel: Falls man durch Volumverkleinerung die Frequenzen der Hauptschwingungen eines Spiegelwürfels oder eines Born-Debyeschen Molekül-Gitter-Würfels verändert, deformieren sich die Planckschen Ellipsen in der entsprechenden q, p-Ebene. Entsprechend deformieren sich die „erlaubten" Teilgebiete im $2N$-dimensionalen Phasenraum, dessen Punkte den Totalzustand von N solcher Hauptschwingungen abbilden.