

Ueber die Grenzen der Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie.

Vortrag, gehalten anlässlich der Habilitation an der Deutschen technischen Hochschule zu Prag von Prof. Dr. K. Lichtenecker.

In seinem Buche: „Acht Vorlesungen über theoretische Physik“, gehalten vor einigen Jahren an der Columbia University in New-York, weist Max Planck darauf hin, daß die Entwicklung und der Fortschritt einer Wissenschaft besonders deutlich wird in der Veränderung der grundlegenden Einteilung, die der Stoff der betreffenden Wissenschaft im Laufe der Zeit erfährt. Die Pysik bestand ursprünglich aus einer größeren Anzahl von Teilgebieten, die von einander weitgehend unabhängig waren. Planck meint, man könnte fast sagen, ursprünglich bestand die Physik aus so vielen getrennten Teilen, als es menschliche Sinne gibt. Danach wurde die Physik eingeteilt in die Physik des Tastbaren, die Mechanik, in die Physik des Auges, die Optik, in die Physik des Ohres, die Akustik, und in die Physik des Wärmesinnes, die Calorik. Dem gegenüber ist die Zahl der selbständigen Teile, in die die moderne Physik heute zerfällt, wie wohl allgemein anerkannt wird, auf drei herabgesunken. Es war nach Plancks Ansicht der Weg, den die Entwicklung der Physik genommen hat der, daß diese Wissenschaft von den Beziehungen zum Menschen und seinen unmittelbaren Wahrnehmungen losgelöst, daß sie also „entmenschlicht“, „entanthropomorphisiert“, wurde. Die drei Teilgebiete, deren Verschmelzung zu einem vollkommen einheitlichen Weltbilde auch heute noch nicht zur Gänze vollzogen ist, sind die Mechanik, die Elektrodynamik und die Thermo-Dynamik. Es ist kein Zweifel, daß diese Einteilung nicht mehr auf Besonderheiten menschlicher Wahrnehmungsfähigkeiten, sondern auf sachlichen Gesichtspunkten, auf den Eigentümlichkeiten der physikalischen Vorgänge selbst, beruht. Versuchen wir nun weiter die noch übrig gebliebenen 3 Teilgebiete der Physik untereinander zu vergleichen, so wird man wohl allgemein darin übereinstimmen, daß das erste und dritte der genannten Teilgebiete, Mechanik und Elektro-Dynamik, eine tiefgehende Verwandtschaft in der Behandlung des Stoffes und in der Form ihrer Darstellung durch mathematische Gleichungen zeigt, während die Thermo-Dynamik mit nur ihr zukommenden Betrachtungsweisen und Methoden gegenüber den beiden anderen Teilen der Physik eine gewisse Sonderstellung einnimmt. Man kann natürlich in sehr verschiedener Weise diese Verwandtschaft zwischen

Mechanik und Elektro-Dynamik einerseits und die Sonderstellung der Thermo-Dynamik andererseits zur Darstellung bringen. So ist z. B. hervorgehoben worden, daß sich Mechanik und Elektro-Dynamik im Wesentlichen mit umkehrbaren (reversiblen) Vorgängen befassen, während die Thermo-Dynamik das Gebiet der nicht umkehrbaren (irreversibel) ablaufenden Vorgänge ist. Man könnte vielleicht auch noch eine zweite, scheinbar ganz andersartige Betrachtung anstellen. Während die Gesetze der Mechanik und Elektro-Dynamik strenge Geltung beanspruchen im unendlich Kleinen, ihre Darstellung also durch Differentialgleichungen etwas Wesentliches ist, so beanspruchen gewisse Sätze der Thermo-Dynamik strenge Geltung sozusagen erst im unendlich Großen, d. h. erst dann, wenn die Zahl der, der Betrachtung unterzogenen gleichartigen Elemente (Moleküle, Atome u. s. f.) so außerordentlich groß geworden ist, wie es die Anwendung statistischer Methoden, die für das Gebiet der Thermo-Dynamik kennzeichnend sind, erfordert. Manche sind deshalb noch weiter gegangen und haben den Unterschied zwischen den beiden Arbeitsgebieten der Physik so formuliert, daß sie gesagt haben, die Ergebnisse der ersteren Gruppe (Mechanik und Elektro-Dynamik) seien restlos, absolut gültig, während die der Thermo-Dynamik allein eigentümlichen Gesetze und Folgerungen nur mit einer allerdings außerordentlich großen Wahrscheinlichkeit, bzw. nur mit einer entsprechend großen Annäherung Geltung besitzen.

Vor allem handelt es sich hier um die beiden Sätze, welche als der erste und zweite Hauptsatz bekannt sind. Der erste Hauptsatz, der, aus dem Reiche der Mechanik und Elektro-Dynamik stammend, im ganzen Gebiete der Physik unbestritten exakte Geltung fordert, ist der Satz von der Erhaltung der Energie. Dem gegenüber ist der Thermo-Dynamik allein eigentümlich der zweite Hauptsatz, der Entropie-Satz und dieser trägt einen, wesentlich von ersterem verschiedenen Charakter. Max Planck sagt z. B. an der bereits angeführten Stelle: „Während das Energieprinzip als ein fertiges, selbständiges Gebilde, losgelöst von den Zufälligkeiten seiner Entwicklungsgeschichte vor uns steht, ist das Nämliche keineswegs der Fall bei dem Prinzip, welches R. Clausius als zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie in die Physik eingeführt hat. Dieser Satz spielt eine sehr eigentümliche Rolle insofern, als man auch heute noch nicht behaupten kann, daß er eine allgemein anerkannte, also objektive Formulierung gefunden hat.“ Geht man von der in sich selbstverständlichen Voraussetzung aus, daß sich in der Natur Vorgänge, die einen weniger wahrscheinlichen Zustand in einen wahrscheinlicheren Zustand überführen, öfter ereignen als Vorgänge mit umgekehrter Wirkung, so ist zunächst klar, daß

damit auch die erwähnten Vorgänge zweiter Art nicht als grundsätzlich ausgeschlossen, sondern als seltener vorkommend bezeichnet werden sollen. Nur dann, wenn der Unterschied in der Wahrscheinlichkeit zweier Zustände außerordentlich groß ist, so daß der Übergang aus einem gegebenen Zustande auch in einen benachbarten, von ihm nur außerordentlich wenig verschiedenen Zustand bereits ungeheuer unwahrscheinlich wird, kann auf diesem Wege die Aussage von der praktischen Unmöglichkeit des Eintretens eines solchen Vorganges gewonnen werden. Gerade aber dieser Fall liegt bei den, mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes behandelten, thermo-dynamischen Problemen vor. Die Zurückführung des Entropiebegriffes bzw. der Entropiefunktion auf die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes, ist das Werk Boltzmanns. Es mußte zunächst ein Weg gefunden werden, um die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes mathematisch zu fassen. Die Ideen Boltzmanns ausbauend und, insbesondere auf die der Quantentheorie entsprechende Vorstellung diskreter Elemente und diskreter Zustände anwendend, hat Max Planck den Begriff der thermo-dynamischen Wahrscheinlichkeit geschaffen. Wenn wir uns etwa vorstellen, es seien gleichartige Gebilde gegeben, ihre Zahl sei N , und jedes dieser Gebilde sei an sich fähig, eine gewisse Anzahl z Zustände anzunehmen, so wird ein Gesamtzustand dieses Systems dadurch gekennzeichnet sein, daß z. B. N_1 Teilchen sich in einem Zustand z_1 ; N_2 Teilchen in einem Zustand befinden, der mit z_2 bezeichnet sei u. s. f. Dabei gilt natürlich $N = N_1 + N_2 + N_3 + \dots + N_z$. Diese Gleichung ist nur ein Ausdruck der selbstverständlichen Aussage, daß jedes der N Teilchen des betrachteten Systems sich in einem, der als möglich vorausgesetzten z Zustände befinden muß. Nach Planck ist nun die thermo-dynamische Wahrscheinlichkeit des so festgelegten Verteilungszustandes gekennzeichnet durch jene große Zahl, welche angibt, auf wieviel Arten der gegebene Verteilungszustand durch die einzelnen N Individuen verwirklicht werden kann. Gehen wir etwa von dem Beispiel, das sich bei Planck findet, aus, wo $N = 10$ Elemente über $z = 7$ Zustände verteilt sind, so haben wir (siehe Bild 1) abzuzählen, auf wieviel Arten 10 Personen etwa, indem sie ihre Plätze vertauschen, das gegebene Verteilungsbild verwirklichen können. Um diese Zahl zu bestimmen, können wir für einen Augenblick die weitergehende Annahme machen, es seien ebensoviel verschiedene Zustände vorhanden als Individuen und es befinde sich jedes der Individuen in



Bild 1.

einem dieser N Zustände. In der Figur können wir das dadurch zum Ausdruck bringen, daß wir in jenen Zustandsgebieten, in

welchen mehrere Individuen sich befinden, gedachte Zwischenwände einzeichnen, um anzudeuten, daß jetzt jedes der neuen Zuständegebiete nur von einem einzigen Individuum innegehabt wird. Es ist nun ohne weiteres klar, auf wieviel Arten die eben erwähnten 10 Personen sich über die 10 Zustandskammern verteilen können, sodaß in jeder Kammer sich eine Person befindet. Diese Zahl ist bekannt als Zahl der Permutationen von N Elementen und wird als „Fakultät von N “ oder „ N das Faktorielle“ bezeichnet und $N!$ geschrieben.

$$\text{Es ist } N! = 1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 \cdot \dots \cdot N.$$

Wenn wir nun aber berücksichtigen, daß die von uns eingezeichneten Zwischenwände ja in Wirklichkeit nicht bestehen, daß also z. B. im zweiten Zustandsgebiet, in dem sich 2 Elemente befinden, Vertauschung dieser beiden Elemente somit keine neue Realisierung des individuellen Zustandsbildes hervorruft, so erkennen wir, daß die thermo-dynamische Wahrscheinlichkeit, also die Zahl, die angibt, durch wieviel individuelle Anordnungen der gegebene Verteilungszustand realisierbar ist, kleiner ausfällt als $N!$

Wegen der beiden, im zweiten Zustandsgebiet befindlichen Individuen, fallen je zwei der früher als verschieden betrachteten Realisierungsfälle in einen einzigen zusammen und aus diesem Grunde ist $N!$ durch $2!$ zu dividieren. Wegen des Umstandes, daß sich bei dem gezeichneten Beispiel im sechsten Zustandsgebiete 4 Individuen befinden, fallen je $1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot 4 = 4! = 24$ verschiedene individuelle Anordnungen in Wirklichkeit zu einer einzigen zusammen. Es ist daher aus diesem Grunde die Zahl der wirklich individuell verschiedenen Anordnungen, die das Zustandsbild liefern, nochmals durch $4!$ zu dividieren und so fort. Allgemein erhalten wir somit für die Anzahl der individuellen Anordnungen, die das gegebene Verteilungsbild realisieren, den Ausdruck:

$$W_{\text{therm}} = \frac{N!}{N_1! N_2! N_3! \dots N_z!}$$

Das ist die thermo-dynamische Wahrscheinlichkeit eines Zustandes nach Planck. Für das gegebene Beispiel ergibt sich:

$$W_{\text{therm}} = \frac{10!}{2! 4! 2!} = 37.800$$

Unter der Annahme, daß die hier auftretenden Größen N große Zahlen sind, wird die Stirlingsche Formel zur Berechnung der Fakultäten angewendet, u. zw. in der abgekürzten Form

$$n! = \left(\frac{n}{e}\right)^n; \text{ daraus folgt sofort } W = \frac{N^N}{N_1^{N_1} N_2^{N_2} N_3^{N_3} \dots N_z^{N_z}}$$

Es erscheint zweckmäßig, gleich an dieser Stelle zu illustrieren, wie sehr diese Formel von der strengen für kleine Individuenzahlen abweicht.

Für das behandelte, Planck entnommene Zahlenbeispiel ergibt sich jetzt

$$W = 2\,441\,406 \frac{1}{4},$$

also ein viel zu großer, nicht einmal angenähert mit dem Vorausgegangenen übereinstimmender Wert.

Bezeichnet man mit $w_i = \frac{N_i}{N}$ die Verteilungsdichte, d. h. die mathematische Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei gegebener Raumverteilung ein beliebig herausgegriffenes Teilchen im i -ten Elementargebiet liegt, so kann man die obige Gleichung auch schreiben:

$$W_{\text{therm}} = \frac{1}{\prod w_i N_i}$$

Ist einmal erkannt, daß die Entropie eines Systems mit der Wahrscheinlichkeit zusammenhängt, so führt die Überlegung, daß die Wahrscheinlichkeit zweier unabhängiger Ereignisse gleich dem Produkt der Einzel-Wahrscheinlichkeiten ist, dagegen die Entropie zweier unabhängiger Systeme gleich der Summe der Einzel-Entropien, zu der Konsequenz, daß die Entropie S bis auf eine universelle Konstante k nur der Logarithmus der Wahrscheinlichkeit sein kann. $S = k \lg W_{\text{therm}}$. Der

Plancksche Wert für die thermo-dynamische Wahrscheinlichkeit in diese Gleichung eingesetzt, liefert:

$$S = -k N \sum w_i \lg w_i.$$

Dies ist die Ausgangsformel für die Ermittlung der Entropie eines beliebigen Systems.

Bildet man die Variation von S und setzt diese Variation gleich 0, um den Zustand maximaler Wahrscheinlichkeit zu bekommen, so ergibt sich

$$\delta S = -k N \left[\sum \lg w_i \delta w_i + \sum \delta w_i \right] = 0.$$

Da die Gesamtzahl N der Teilchen sich nicht ändern kann, so ist der zweite Summand, also die Variation der Verteilungsdichten, für sich identisch gleich Null:

$$\delta w_i = 0.$$

Wenn also weiter keine besondere Bedingung zu erfüllen ist, so ergibt sich aus den beiden letzten Gleichungen $\lg w_i = \text{constant}$ als Bedingung des Maximums der Entropie. Im wahrscheinlichsten Zustand ist also die Verteilung, wenn keine Neben-

bedingungen vorhanden sind, eine gleichmäßige, wie von vorn herein zu erwarten. Anders gestaltet sich jedoch die Rechnung, wenn dem System eine Bedingung auferlegt ist. Die wichtigste Bedingung, die hier in Betracht kommt, ist die, daß das betrachtete System ein „in sich geschlossenes“ ist. Dann ist nämlich die Gesamtenergie des Systems nach dem ersten Hauptsatze constant und wenn sich die einzelnen, als möglich ins Auge gefaßten Zustände dadurch unterscheiden, daß unsere N Elemente verschiedene Beträge an Energie besitzen und wenn wir weiter den Energieinhalt eines Teilchens im i -ten Zustand mit b_i bezeichnen, so erhalten wir die Bedingung

$$N \sum b_i w_i = B = \text{const.},$$

so daß die Variation dieses Ausdruckes wegen der Constanz der Energie gleichfalls verschwinden muß. Die drei gegebenen Variationsgleichungen (1) (2) und (3)* kann man in der bekannten Weise dadurch zu einer einzigen Gleichung vereinigen, daß man die Gleichungen mit 1 und mit noch unbestimmt gelassenen Faktoren L_1 und L_2 multipliziert und addiert. Man erhält so

$$\sum (\lg w_i + L_1 b_i + L_2) \delta w_i = 0$$

und wegen der Willkür der Variation kann diese Gleichung nur erfüllt sein, wenn der Klammerausdruck verschwindet. Es muß also sein

$$\lg w_i = -L_2 - L_1 b_i \text{ oder } w_i = e^{(L_2 + b_i L_1)}$$

Dabei sind die beiden unbestimmt gelassenen Koeffizienten durch die beiden Nebenbedingungen bestimmt, welche die Constanz der Teilchenzahl und die Constanz der Gesamtenergie B zum Ausdruck bringen. Diese Ableitung führt schließlich dazu, die Größe

$L_1 = \frac{1}{kT}$ als den integrierenden Faktor des zugeführten Wärmeelements zu erkennen, mit dem es multipliziert das vollständige Differential der Entropie gibt. Doch ist diese Ableitung nicht Aufgabe meines Vortrages, sondern es war nur im Zusammenhange an sie zu erinnern, um die Bedeutung der Ausgangsformel

$$S = -kN \sum w_i \lg w_i$$

für die Ableitung des zweiten Hauptsatzes aus der thermodynamischen Wahrscheinlichkeit einer Verteilung von N Elementen über eine Anzahl von diskreten, also quantenhaft abgeteilten Energiezustände hervortreten zu lassen.

*) (1) $\sum \lg w_i \delta w_i = 0$ (2) $\sum b_i \delta w_i = 0$ (3) $\sum \delta w_i = 0$

Zur Aufgabe meines Vortrages habe ich es vielmehr gemacht, etwas über die Grenzen der Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes zu sagen. Da ist nun zunächst klar, daß die ganzen Überlegungen lediglich ihren Sinn dann behalten, wenn es sich um Systeme aus einer großen Anzahl gleicher Teilchen handelt, von denen jedes sich in verschiedenen Zuständen befinden kann. Für Systeme, die nur aus einzelnen Teilchen, oder aus einer geringen Anzahl von Teilchen bestehen, verliert somit die Grundlage des zweiten Hauptsatzes ihren Sinn.

Eine ganz andere Bedeutung gewinnt die Frage nach den Grenzen des zweiten Hauptsatzes, wenn man es unternimmt, bei einer großen Anzahl von Teilchen, etwa den Molekülen einer gegebenen Wassermenge, den Entropiesatz auf seine Gültigkeit zu prüfen. In diesem Sinne z. B. können wir fragen: Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß eine kleine Energiemenge, sagen wir 1 Erg, von dem Wasser bei Zimmertemperatur auf einen, um 1° Celsius kälteren anderen Körper übergeht, wie es der 2. Hauptsatz verlangt und nicht umgekehrt, von diesem kälteren Körper auf das wärmere Wasser? Die Rechnung, die in der Theoretischen Physik von A. Haas wiedergegeben ist, ergibt kurz das Folgende Es ist

$$S = k \lg W \quad x = e^{\frac{\Delta S}{k}}$$

$$\Delta S = k \Delta (\lg W) \quad \frac{\Delta S}{k} = \frac{1}{k} \left(\frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2} \right) = \frac{1 \text{ Erg}}{10^{-16} \text{ Erg}} \cdot 10^{-5} = 10^{11}$$

$$\frac{\Delta S}{k} = \Delta (\lg W) \quad x > 10^{10^{10}}$$

Dadurch also, daß die ins Auge gefaßte Energiemenge von nur 1 Erg von dem wärmeren zu dem kälteren Körper übergegangen ist, hat sich die thermo-dynamische Wahrscheinlichkeit des Zustandes für das, aus den beiden Körpern bestehende System vermehrt um mehr als das

$10^{10^{10}}$ fache. Haas sagt an dieser Stelle:*) „Wird durch einen bestimmten Vorgang die statistische Wahrscheinlichkeit eines Systems auf den x -fachen Betrag erhöht und stellen wir die Behauptung auf, daß dieser Vorgang immer nur in der einen Richtung erfolgt, also irreversibel sei, so kommt auf x Fälle, in denen sich die Behauptung als richtig erweist, nur ein einziger Fall, indem sie durch eine Erfahrungstatsache widerlegt wird.“ Es wäre also nach Haas in

$10^{10^{10}}$ Fällen einmal zu erwarten, daß zwischen zwei Körpern, deren Temperatur um 1° verschieden ist, eine Energiemenge von

*) Seite 110, II. Bd., Einführung in die theor. Physik, Lpzg. 1921.

1 Erg dem Temperaturgefälle entgegen, also vom kälteren zum wärmeren Körper übergeht. Diese Zahl ist natürlich ungeheuer groß. Haas weist darauf hin, daß die Zahl in Ziffern geschrieben einen Streifen erfordern würde, etwa von der Länge des Erdumfanges. Allerdings wird die Zahl x kleiner, also auch die Zuversicht, mit der wir den Verlauf im Sinne des 2. Hauptsatzes erwarten können, geringer, wenn die dem Gefälle entgegengesetzt wandernde Energiemenge kleiner ist. Der Logarithmus von x nimmt ja proportional mit dieser Energiemenge ab. Man kann sich daher fragen, wie groß sind die Energiemengen, deren Übergang von dem kälteren zu einem, um 1° wärmeren Körper wir jemals zu erleben, bzw. zu beobachten, Aussicht haben. Wenn es sich also nicht um den Übergang von 1 Erg, sondern um den Übergang von etwa einem Billionstel Erg 10^{-12} handelt, so ist der Wahrscheinlichkeitslogarithmus bereits kleiner als 1 und die Wahrscheinlichkeit für den Übergang im Sinne des zweiten Hauptsatzes nicht mehr größer als 10. Solche Abweichungen vom 2. Satze müssen also alltäglich vorkommen. Es fragt sich, ob dieselben grundsätzlich beobachtbar sind. Da ist es interessant, sich an eine Abhandlung von Geheimrat Wiener zu erinnern, die er als Antrittsvorlesung in Leipzig veröffentlicht hat. Nach dieser Abhandlung, betitelt „Die Erweiterung unserer Sinne“, ist die Reizschwelle von Auge und Ohr ungefähr bei demselben Energiebetrage gelegen und auch die meisten Präzisionsinstrumente haben merkwürdigerweise, auf so verschiedenen Prinzipien sie auch beruhen mögen, etwa die gleiche Reizschwelle. Nur gewisse elektrische Instrumente sind dem Auge und Ohre und den übrigen Meßgeräten an absoluter Energieempfindlichkeit überlegen. Die Reizschwelle des empfindlichsten Galvanometers (des von Paschen) beträgt nach Wiener etwa 1 Billionstel Erg, also gerade die vorhin von uns ins Auge gefaßte Energiemenge. Grundsätzlich also wäre es nicht ausgeschlossen, mit den empfindlichsten, uns zur Verfügung stehenden Instrumenten Vorgänge, die dem zweiten Hauptsatze entgegenverlaufen, bei alltäglichen, thermischen Prozessen gerade noch zu beobachten. Selbstredend ist dies nur eine rein grundsätzliche Aussage, die über die praktische Ausführbarkeit eines solchen Versuches nichts besagt, denn bei der praktischen Durchführung würde es darauf ankommen, diesen Prozeß von den übrigen, im Sinne des Temperaturgefälles verlaufenden, gleichzeitigen Prozessen zu trennen. Wir haben bis jetzt der Frage nach den Grenzen des zweiten Hauptsatzes eine doppelte Bedeutung unterlegt. Einmal fanden wir die Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes begrenzt mit Rücksicht auf die Menge der elementaren Teilchen des Systems. Wir fanden, daß, wenn diese Teilchenzahl auf eine überschaubare Menge herabsinkt, der zweite Hauptsatz seine Gültigkeit, ja schließlich sogar seinen Sinn ver-

liert. Nach der anderen Richtung hin fanden wir die Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes begrenzt mit Rücksicht auf die Größe der ins Auge gefaßten Prozesse, beziehungsweise Energie-Übertragungen. Wir fanden, daß das Eintreten von Prozessen, deren Größe eben an der Grenze der Energieempfindlichkeit unserer empfindlichsten Meßinstrumente liegt und die dem zweiten Hauptsatz entgegen verlaufen, nicht mehr als sehr unwahrscheinlich bezeichnet werden kann.

Es gibt aber noch einen dritten Sinn, den man der Frage nach den Grenzen des zweiten Hauptsatzes unterlegen kann und gerade mit dieser letzten Formulierung der Frage hat sich der Vortragende vor einigen Jahren zu beschäftigen begonnen.*) Außer durch geringe Elementenzahl des Systems und durch Geringfügigkeit der betrachteten Prozesse muß es zunächst als im Bereiche der Möglichkeit liegend, angesehen werden, daß auch die Natur des Systemzustandes selbst trotz größerer Teilchenzahl und endlicher, ins Spiel kommender Energiemengen den Anlaß zu Abweichungen gibt. Diese 3. Art von Abweichungen, die wir jetzt ins Auge fassen wollen, bezieht sich allerdings nicht auf die Abweichung der Vorgänge vom zweiten Satz, sondern auf die Abweichung der für die geltende Form des zweiten Hauptsatzes grundlegenden Gleichung von der wirklichen Verteilungsfunktion. Wir müssen uns hier, auf den Beginn unserer Ausführung zurückgreifend, daran erinnern, daß die Wahrscheinlichkeitsverteilung nach der grundlegenden Formel

$$S = - k N \sum w_i \lg w_i$$

nur gewonnen werden konnte unter Anwendung der Stirling'schen

Formel in ihrer aufs höchste abgekürzten Gestalt. $\left(N! = \frac{N^N}{e^N}\right)$

In einer Notiz aus dem Jahre 1919 habe ich dargelegt, was der physikalische Inhalt der hier gebrauchten Näherung ist. Die thermo-dynamische Wahrscheinlichkeit nach Planck, W_{therm} gibt an, wieviel individuelle Verteilungen dasselbe Verteilungsgebilde realisieren. Insoferne, als das eine ganze Zahl, u. zw. in allen praktischen Fällen natürlich eine außerordentlich große Zahl ist, so ist die thermo-dynamische Wahrscheinlichkeit Plancks nicht eine mathematische Wahrscheinlichkeit in gewöhnlichem Sinne, sondern ein Maß für die relative Wahrscheinlich-

*) Ableitung des Entropiesatzes ohne Stirlingsche Formel, Phys. Zeitschr. 20, 1919, S. 12. Über die Annäherung der

Entropieformel $S = - k N \sum w_i \lg w_i$. Berliner Berichte d. D. phys. Gesellschaft. 1919, Seite 236.

keit eines Zustandes im Vergleich zu anderen Zuständen. Im Gegensatz hiezu kann man den Betrachtungen eine andere Wahrscheinlichkeit zu Grunde legen, die wir, um uns verständigen zu können, im Folgenden „Die Wahrscheinlichkeit der individuellen Erfüllung“ oder kurz die „individuelle Wahrscheinlichkeit“ W_{ind} nennen wollen. W_{ind} gibt an, wie groß die mathematische Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß gerade irgendeine bestimmte individuelle Verteilung das gegebene Verteilungsgebilde realisiert.

Wir wollen nun den Gedankengang der folgenden Überlegung kurz vorwegnehmen. Es erweist sich, daß die Wahrscheinlichkeit der individuellen Verteilung, das Reziprokon der Planckschen thermodynamischen Wahrscheinlichkeit ist und es zeigt sich, daß man die individuelle Wahrscheinlichkeit auf 2 Arten berechnen kann. Erstens auf eine strenge, aber mühsame Art und die so berechnete individuelle Wahrscheinlichkeit ergibt sich in vollkommener Übereinstimmung mit dem exakten Ansatz für die Plancksche thermodynamische Wahrscheinlichkeit, deren reziproker Wert sie ist.

Zweitens auf eine außerordentlich einfache Art, die aber eine gewisse, und zwar wohldefinierte Vernachlässigung in sich birgt und diese letztere Art der Ableitung führt zu dem identischen Ausdruck, den man auch erhält, wenn man zunächst den strengen Ansatz für die Plancksche Wahrscheinlichkeit anschreibt, dann aber die Vernachlässigung einführt, die sich durch Anwendung der Stirlingschen Formel in ihrer gekürzten Gestalt ergibt.

Zur anschaulichen und kurzgefaßten Darstellung gehen wir von einem noch einfacheren Beispiel als von dem vorigen aus. Es seien $N = 5$ Elemente gegeben und dieselben seien nur zweier verschiedener Zustände fähig, somit $z = 2$. Wir fragen nach der Wahrscheinlichkeit des Verteilungsbildes, welches dadurch gekennzeichnet ist, daß sich 2 Elemente im ersten und 3 Elemente im zweiten Zustand befinden. Die Plancksche thermodynamische Wahrscheinlichkeit ist in diesem Falle

$$W_{\text{therm}} = \frac{5!}{2! 3!} = 10$$

Wir bestimmen nun die mathematische Wahrscheinlichkeit der individuellen Erfüllung W_{ind} . Die Wahrscheinlichkeit dafür,

daß das erste der 5 Elemente sich im Zustande 1 befindet, ist $2/5$. Es sind ja 2 Fälle günstig und 5 Fälle möglich. Daß dann ein bestimmtes herausgegriffenes Element sich auch noch im Zustande 1 bei der gegebenen Verteilung befindet, dafür ist jetzt die Wahrscheinlichkeit nur mehr $1/4$, denn es steht ja nur 1 günstiger 4 möglichen Fällen gegenüber. Daß dann die 3 noch

übrig gebliebenen Elemente sich sämtlich im Zustand 2 befinden, ist bei dem gegebenen Verteilungsbild sicher. Die Wahrscheinlichkeit ist somit in diesen 3 letzten Fällen sämtlich gleich 1. Die Gesamtwahrscheinlichkeit ist das Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten, somit gleich

$$\frac{2}{5} \cdot \frac{1}{4} \cdot 1 \cdot 1 \cdot 1 = 1/10.$$

Wie man sieht, ist tatsächlich die mathematische Wahrscheinlichkeit der individuellen Erfüllung eines Zustandes ($1/10$) reziprok der Planckschen thermo-dynamischen Wahrscheinlichkeit.

Man kann nun die Wahrscheinlichkeit der individuellen Erfüllung auch auf noch eine andere Weise feststellen. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich irgendein ins Auge gefaßtes individuelles Teilchen gerade in einem bestimmten Zustande befindet,

ist $w_i = \frac{N_i}{N}$ denn es stellt ja N_i die Teilchenzahl vor, die sich

wirklich in dem betrachteten Zustande befindet, also die Zahl der günstigen Fälle, dagegen N die Gesamtzahl der Teilchen. entspricht der Zahl der möglichen Fälle. Betrachten wir nun ein zweites individuelles Teilchen, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß auch dieses sich im gleichen Zustande befindet, wieder gleich w_i somit die zusammengesetzte Wahrscheinlichkeit dafür, daß die N_i Teilchen sich im i -ten Zustandsgebiete befinden,

gleich dem Produkt der Einzelwahrscheinlichkeiten, also $w_i^{N_i}$ und wenn wir diese Betrachtung in der gleichen Weise fortsetzen, so erhalten wir schließlich für die Wahrscheinlichkeit, daß das gegebene Verteilungsbild durch eine bestimmte, individuelle Anordnung realisiert ist, den Ausdruck

$$W_{ind} = \prod w_i^{N_i}$$

Das ist aber wirklich genau der reziproke Wert der Planckschen thermo-dynamischen Wahrscheinlichkeit, freilich nicht derjenige, der dem strengen Ansatz entspricht, sondern der angenäherte, den man unter Anwendung der Stirlingschen Formel erhält. Während es sich aber nicht überschauen läßt, welche physikalische, sachliche Bedeutung die gebrauchte Näherung durch die Stirlingsche Formel beinhaltet, erkennen wir sofort, worin die Ungenauigkeit bzw. Abweichung besteht, welche bei der jetzt gegebenen Betrachtung den Ausdruck für die „Wahrscheinlichkeit der individuellen Erfüllung“ liefert. Bei der Ableitung haben wir nämlich die einzelnen Ereignisse als voneinander unabhängig betrachtet. Nur dann nämlich ist die zusammengesetzte Wahrscheinlichkeit gleich dem Produkt der Teilwahrscheinlichkeiten. Dies trifft jedoch natürlich nicht zu, sondern das Vorhandensein der bereits eingeordneten Elemente in bestimmten Zu-

ständen schränkt die Möglichkeiten für die anderen Elemente bezüglich ihrer Aufteilung auf die Zustände ein. Es liegt hier derselbe Unterschied vor, der bei der Berechnung der Wahrscheinlichkeiten eines Loggewinnes auftritt, je nach dem, ob die bei aufeinanderfolgenden Ziehungen dem Glücksrade entnommenen Zahlen nach jeder Ziehung wieder in das Glücksrad zurückgelegt werden oder nicht. Im ersten Falle bildet die Reihe der nacheinander gezogenen Zahlen eine Komplexion mit Wiederholung, in letzterem eine Komplexion ohne Wiederholung. In unserem früheren Beispiel mit den zwei Zustandsklammern, auf welche 5 Individuen so zu verteilen sind, daß sich in der 1. Kammer 2 und in der 2. Kammer 3 Individuen befinden, erhalten wir für den (unstrengen) Ausdruck der Planckschen Wahrscheinlichkeit statt des Wertes 10

$$\text{jetzt: } \frac{5}{2^2 3^3} = \text{etwa } \mathbf{29}$$

Die mit Hilfe der Stirlingschen Formel berechnete Wahrscheinlichkeit fällt somit stets zu groß aus. Berechnen wir in unserem Beispiel die Wahrscheinlichkeit der individuellen Erfüllung unter der Voraussetzung der Unabhängigkeit der Einzelgeschehnisse von einander, so hätten wir erhalten

$$\left(\frac{2}{5}\right)^2 \left(\frac{3}{5}\right)^3 = \frac{4}{25} \cdot \frac{27}{125} = \frac{108}{3125} = \text{etwa } \frac{1}{\mathbf{29}}$$

Die „individuelle Wahrscheinlichkeit“ ergibt sich unter der (unberechtigten) Annahme der Unabhängigkeit der Einzelereignisse, somit unter allen Umständen zu klein, ebenso wie die Plancksche thermo-dynamische Wahrscheinlichkeit unter der (unge-nauen) Anwendung der Stirlingschen Formel stets zu groß sich ergibt.

Einen ersten Versuch, numerisch die Abweichung zwischen der strengen und der hier gekennzeichneten Berechnung festzustellen, habe ich unter der Annahme gemacht, daß die Zahl der Zustände, welche für die betrachteten Elemente verfügbar sind, außerordentlich groß ist gegenüber der selbst sehr großen Zahl der Individuen. Es kann vermutet werden, daß diese Annahme bei entsprechend hohen Temperaturen erfüllt sein kann. Unter dieser Voraussetzung läßt sich berechnen, wie groß die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß jedes der vorhandenen N Elemente sich in einem anderen der z Zustände befindet. Ich habe diese Wahrscheinlichkeit die „Wahrscheinlichkeit der Nicht-Koinzidenz“ genannt. Sie ist gegeben durch den Ausdruck

$$W_z^N = 1 \left(1 - \frac{1}{z}\right) \left(1 - \frac{2}{z}\right) \left(1 - \frac{N-1}{z}\right)$$

und dieser Ausdruck nimmt, wenn die Zahl der Zustände z der Größenordnung nach gleich der Größenordnung von N^2 ist, den Wert $\frac{1}{2}$ an. In diesem Falle ist also die Annahme absoluter Nichtkoinzidenz der Zustandsverteilung über die Teilchen nicht unwahrscheinlicher als ihr Gegenteil. Die Ausführung der Rechnung hat Folgendes gezeigt: Die Annahme, welche bedeutet, daß der gesamte Nenner in dem genäherten Ausdruck für die Plancksche Wahrscheinlichkeit gleich 1 wird, liefert eine prozentuelle Abweichung der berechneten Entropie vom wahren Wert der Entropie, die sich in zwei Grenzen einschließen läßt. Für eine Teilchenzahl gleich der molaren Loschmidtschen Zahl (10^{24}) sind diese beiden Grenzen der prozentuellen Abweichung $\frac{1}{2}\%$ und 5% ; die Abweichung des wahren Wertes der Entropie von der logarithmischen Wahrscheinlichkeit des Zustandes ist in dem gekennzeichneten Falle somit sicher größer als $\frac{1}{2}\%$.

Damit sind die drei verschiedenen Grenzen angedeutet, die für die Gültigkeit des zweiten Satzes bestehen. Sie beruhen, wie wir gesehen haben, einmal auf extrem geringer Teilchenzahl des Systems, einmal auf extrem geringer Größe des betrachteten Prozesses, schließlich aber auch auf gewissen extremen Systemzuständen.

Den im Vorausgegangenen entwickelten Begriff der mathematischen Wahrscheinlichkeit für ein gegebenes individuelles Verteilungsbild kann man nun konsequent auch zur Darstellung der Entropie eines Gases als Ganzen verwenden. *) Bezeichnen wir als Entropie eines Gases den Logarithmus der Zahl aller von einander verschiedener Verteilungsbilder, so haben wir zunächst über die Produkte

$$\left(\prod w_i^{N_i} \right)^{-1}$$

zu summieren. Ob wir hiebei die Summation nur über die Verteilungsbilder großer Wahrscheinlichkeit erstrecken oder aber über alle möglichen Verteilungen, erscheint im allgemeinen unwesentlich, da bekanntlich die Zahl der wahrscheinlichen Verteilungsbilder der Größenordnung nach außerordentlich überwiegt. Die so gefundene Summe

$$\sum \left(\prod w_i^{N_i} \right)^{-1}$$

gibt nun die Anzahl der individuellen Erfüllungen aller möglichen, mit dem Gesamtzustand E vereinbaren Verteilungsbilder. Um nun hieraus die Anzahl der nicht individuell, sondern sach-

*) K. Lichtenecker, Ber. d. sächs. Akad. d. Wissensch. LXXVII Sitzung vom 7. Dezember 1925.

lich verschiedenen Verteilungsmöglichkeiten exakt zu gewinnen, haben wir jeden Summanden noch durch die Anzahl der Vertauschungsmöglichkeiten der N Elemente, also für hohe Temperaturen, für welche die Mehrfachbesetzungen eines Zustandsgebietes zu vernachlässigen sind, durch $N!$ zu dividieren.

Somit erhalten wir dann für die dem Logarithmus der Anzahl der sachlich verschiedenen, mit dem Gesamtzustande E verträglichen Verteilungsmöglichkeiten proportional gesetzte Entropie

$$S = k \lg \sum \frac{(\prod w_i^{N_i})^{-1}}{N!}$$

Ist dagegen die Temperatur tief, d. h. befinden sich nicht bloß absolut, sondern auch relativ viele Elemente in gleichen Elementargebieten der Energie, so ist der Nenner, durch den wir zu dividieren haben, kleiner als $N!$. Dann trifft genau das zu, was Schrödinger *) sagt: „Damit zwei Moleküle ihre Rolle tauschen können, müssen sie doch wirklich verschiedene Rollen haben, andernfalls haben wir solche Zustände bei der früheren Abzählung ja gar nicht als verschieden gezählt.“

Ist schließlich beim Herabgleiten auf der Temperaturskala

der Punkt erreicht, wo $w_i = \frac{N_i}{N}$ gesetzt werden darf,

so lautet der Nenner $\frac{N!}{\prod N_i!}$ und dieser Ausdruck ist jetzt

durchaus berechtigterweise zu approximieren durch $\prod w_i^{-N_i}$

Somit ist der einzelne Summand unter dem Summationszeichen gleich 1, das heißt, wir haben die Anzahl der Verteilungen n abzuzählen, die mit dem gegebenen Gesamtzustande (Energie = E) verträglich sind und es wird also

$$S = k \lg n \quad (\text{III})$$

im Sinne der Entropiedefinition nach A. Einstein und A. Schidlof.

Für mittlere Temperaturen schließlich, die zwischen den beiden besprochenen extremen Fällen liegen, ist der Ausdruck im Nenner gegeben durch die Zahl der individuellen Permutationsmöglichkeiten, bezogen auf die gegenseitige Anordnung der N Elemente allein. Es ist also gerade das, was wir am Eingang unserer Untersuchungen als W_{therm} , als die thermodynamische Wahrscheinlichkeit des einzelnen Zustandes bezeich-

*) E. Schrödinger, Sitzungsbericht d. Preuss. Akad. d. Wissensch. XXIV, S. 434, 1925.

net haben. Wir erhalten somit als allgemeinsten Ausdruck für die Entropie eines Gases

$$S = k \cdot \lg \sum \frac{W_i^{-N_i}}{W_{therm}}$$

Derselbe umfaßt alle bisher gegebenen, für einzelne Temperaturgebiete zutreffenden Entropieansätze in sich, indem er sie als Spezialfälle enthält.

In seiner neuesten Abhandlung: „Eine neue statistische Definition der Entropie“ *) definiert Max Planck die absolute Entropie S eines nach außen abgeschlossenen, also mit einer bestimmten Energie E behafteten physikalischen Gebildes

$$S = k \lg P$$

Dabei bezeichnet P die Anzahl aller stationären Zustände des Gebildes, deren Energie den Betrag E nicht übersteigt. Die unter dem Logarithmus stehende Größe ist somit das, was man unter dem neuerdings von Max Planck durch P bezeichneten Begriff zu verstehen haben wird.

Damit erledigt sich wohl endgültig der in der Literatur geführte Streit, ob in dem Ausdruck für die Entropie eines idealen Gases im Nenner der Faktor $N!$ einzuführen ist oder nicht. Man erkennt dabei, welches Mißverständnis die hierin sich widersprechenden Behauptungen hervorgerufen hat. Wenn die einen die Notwendigkeit des Nennerfaktors mit Recht verteidigen, so haben die anderen mit Recht sich gegen die Einführung dieses Nennerfaktors gewehrt, solange der Zähler allgemein durch die Planck'sche thermodynamische Wahrscheinlichkeit und der Nenner ohne Rücksicht auf den Zustand des Gases (E) durch $N!$ definiert war.

*) Max Planck, Sitzungsberichte des Preuss. Akad. d. Wiss. XXIV S. 442, 1925, ausgegeben am 4. September 1925.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Lotos - Zeitschrift fuer Naturwissenschaften](#)

Jahr/Year: 1926

Band/Volume: [74](#)

Autor(en)/Author(s): Lichtenecker Karl

Artikel/Article: [Ueber die Grenzen der Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie 89-103](#)