

Mrs. Leo Szilard  
2380 Torrey Pines Road  
La Jolla, Calif. 92038

# ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG  
DER  
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT

VON  
KARL SCHEEL

*Sonderabdruck Bd. 32, Heft 10*

Leo Szilard

**Über die Ausdehnung der phänomenologischen  
Thermodynamik auf die Schwankungserscheinungen**



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1925

Die

## Zeitschrift für Physik

erscheint zwanglos in einzelnen Heften, die zu Bänden von 60 Bogen vereinigt werden.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung sowie durch die Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstr. 23/24 zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstande der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Die Verfasser erhalten von Arbeiten bis zu  $1\frac{1}{2}$  Druckbogen Umfang 100 Sonderabdrucke, von größeren Arbeiten 50 Sonderabdrucke kostenfrei, weitere gegen Berechnung.

Manuskriptsendungen sind zu richten an Herrn Geh. Reg.-Rat Professor Dr. Karl Scheel, Berlin-Dahlem, Werderstr. 28.

32. Band.

## Inhalt.

10. Heft.

	Seite
S. J. Wawilow, Über polarisiertes Fluoreszenzlicht von Farbstofflösungen. V. (Eingegangen am 27. April 1925) . . . . .	721
J. Perez del Pulgár. Die Veränderlichkeit des Sternlichts. Mit 13 Abbildungen. (Eingegangen am 1. Mai 1925) . . . . .	730
A. Sellerio, Zu einem Einwand gegen die axialen galvano- und thermomagnetischen Erscheinungen. (Eingegangen am 20. April 1925) . . . . .	742
N. v. Raschewsky, Über das Verdampfen von Elektronen. (Eingegangen am 6. April 1925) . . . . .	746
Leo Szilard, Über die Ausdehnung der phänomenologischen Thermodynamik auf die Schwankungsercheinungen. Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 11. September 1924) . . . . .	753
R. H. de Waard, Bemerkungen über die Weissche Theorie des Ferromagnetismus. Mit einer Abbildung. (Eingegangen am 30. April 1925) . . . . .	789
S. Goudsmit, Über die Komplexstruktur der Spektren. (Eingegangen am 7. Mai 1925) . . . . .	794

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9

Soeben erschien:

# Das Bayernwerk und seine Kraftquellen

Von

Dipl.-Ing. A. Menge

Vorstandsmitglied der Bayernwerk A.-G., Walchenseewerk A.-G.  
und Mittlere Isar A.-G., München

112 Seiten mit 118 Abbildungen im Text und 3 Tafeln

6 Goldmark; gebunden 7.50 Goldmark

*Dieses Buch enthält eine Reihe von Vorträgen, die der Verfasser während der Bauzeit der Großwasserkraftwerke in Bayern in verschiedenen Fachvereinen Münchens sowie bei der Tagung des Bundes der Freunde der Technischen Hochschule, München, im Jahre 1923 gehalten hat, ferner ein Referat des Verfassers anlässlich der Londoner Weltkraftkonferenz in Wembley, in zusammenfassender und dem fortgeschrittenen Bau der Wasserkraftwerke entsprechend erweiterter Form.*

## Über die Ausdehnung der phänomenologischen Thermodynamik auf die Schwankungserscheinungen.

Von **Leo Szilard** in Berlin-Dahlem.

Mit drei Abbildungen. (Eingegangen am 11. September 1924.)

Es wird gezeigt, daß man durch rein phänomenologisch thermodynamische Betrachtungen zur Beherrschung von Gesetzmäßigkeiten der Schwankungserscheinungen gelangen kann, zu deren Ableitung man sonst andere Prinzipien heranzuziehen pflegt.

In einem System, welches sich im thermodynamischen Gleichgewicht befindet, sind die Parameter, wie etwa der Energieinhalt eines Teiles, zeitlichen Änderungen — Schwankungen — unterworfen. Wir möchten nun hier zeigen, daß der zweite Hauptsatz nicht nur über die mittleren Werte dieser schwankenden Parameter etwas aussagt, sondern auch noch über die Gesetzmäßigkeiten der Abweichungen von diesen mittleren Werten Auskunft gibt. Bei flüchtiger Betrachtung könnte es so erscheinen, als ob dies unmöglich wäre, weil der zweite Hauptsatz gerade dort zu versagen scheint, wo die Schwankungen anfangen, sich bemerkbar zu machen. Dieses Bedenken trifft aber mehr die Form als den Grundgedanken der Thermodynamik, und man kann in der Tat durch rein phänomenologisch thermodynamische Betrachtungen zur Beherrschung jener Gesetzmäßigkeiten gelangen, zu deren Ableitung man sonst das Boltzmannsche Prinzip heranzuziehen pflegt.

Wir müssen zunächst eine durchaus naheliegende Präzisierung des zweiten Hauptsatzes mit Rücksicht auf die Schwankungen vornehmen und knüpfen zu diesem Zwecke an eine bekannte Formulierung des klassischen Postulats der Thermodynamik an, indem wir ein abgeschlossenes System betrachten, welches besteht:

- a) aus einem System verschiedener Körper, welches man Kreisprozesse durchlaufen läßt;
- b) aus einem Gewicht, das man heben oder senken kann, und das zur Aufspeicherung von Arbeit dient;
- c) aus einer Anzahl von unendlich großen Wärmereservoirs, den Hilfsreservoirs, welche zur Aufnahme der bei den Kreisprozessen frei werdenden Wärmemengen dienen.

Das klassische Postulat besagt dann, daß bei einem Kreisprozeß, bei welchem der Wärmehalt der Hilfsreservoirs mit Ausnahme eines Reser-

voirs unverändert bleibt, der Wärmehalt dieses hervorgehobenen Reservoirs keinesfalls abnehmen kann. Bezeichnen wir die Wärmemenge, welche das  $i$ -te Reservoir anlässlich des Kreisprozesses aufnimmt, mit  $Q_i$ , so muß also für dieses hervorgehobene Reservoir

$$Q \geq 0$$

gelten, wenn dabei für die anderen Reservoirre

$$Q_i = 0$$

gilt.

Abstrahieren wir nun von den Schwankungserscheinungen nicht, so müssen wir folgendes sagen: Durchläuft das betrachtete Körpersystem wiederholt einen ganz bestimmten Kreisprozeß und richten wir unsere Aufmerksamkeit auf die Wärmemenge, die eines der Reservoirre, etwa das  $i$ -te Reservoir, dabei aufnimmt, dann finden wir infolge der Schwankungen jedesmal einen anderen Wert für  $Q_i$ . So gelangen wir, indem wir denselben Prozeß oft wiederholen, zu einer ganzen Statistik für den Wert  $Q_i$ . Wie groß im Einzelfall dieser Wert ist, hängt vom Zufall ab, und die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei einmaliger Durchführung unseres Kreisprozesses  $Q_i$  bei  $Q$  im Intervall  $dQ$  liegt, wird durch irgend ein Wahrscheinlichkeitsgesetz

$$W_i(Q) dQ$$

gegeben\*).

Wir postulieren nun: es muß bei allen Kreisprozessen für die durch ein Reservoir im Mittel aufgenommene Wärmemenge

$$\overline{Q} = \int_{-\infty}^{\infty} Q W(Q) dQ \geq 0$$

gelten, wenn dabei die anderen Reservoirre im Mittel keine Wärme aufnehmen, so daß für sie

$$\overline{Q}_i = \int_{-\infty}^{\infty} Q W_i(Q) dQ = 0$$

gilt.

Wäre dieses Postulat bei irgend einem Kreisprozeß nicht erfüllt, so brauchte man denselben nur hinreichend oft zu wiederholen, um beliebig große Wärmeabgaben des hervorgehobenen Reservoirs fast sicher erwarten zu dürfen. Das Postulat ist also nur ein Ausdruck für die Überzeugung, daß man ein Perpetuum mobile zweiter Art auch bei Heranziehung der Schwankungserscheinungen nicht konstruieren kann.

\*) Die Behauptung, daß irgend ein Wahrscheinlichkeitsgesetz maßgebend sei, ist eine Annahme, die in der vorliegenden Arbeit zugrunde gelegt wird.

Exakte Kreisprozesse kann man zwar infolge der Schwankungen im allgemeinen gar nicht durchführen, doch brauchen die Kreisprozesse, die wir hier ins Auge fassen, durchaus nicht exakt im Sinne der klassischen Theorie zu sein. Man erkennt dies am besten an einem Beispiel:

Wenn ein Körper mit dem unendlichen Wärmereservoir im thermischen Gleichgewicht steht, so schwankt sein Energieinhalt noch um irgend einen mittleren Wert. Trennt man ihn nun vom Reservoir in irgend einem Augenblick, so wird dabei eine gewisse Energie im Körper abgefangen, deren Betrag vom Zufall abhängt. Obwohl der Energieinhalt dieses abgetrennten Körpers also gar nicht exakt bestimmt ist, wollen wir seinen Zustand doch als Anfangszustand eines Kreisprozesses ansehen. Nun verändern wir einen Parameter des Körpers, z. B. sein Volumen, lassen ihn in bezug auf diesen Parameter etwa einen exakten Kreisprozeß durchlaufen und bringen ihn nochmals mit dem zuerst gebrauchten Wärmereservoir in thermische Verbindung, von welchem wir ihn erst nach hinreichend langer Berührung wieder trennen. Nun ist der Endzustand des Prozesses erreicht, und wir sagen, daß der Körper einen Kreisprozeß durchlaufen hat, obwohl der Energieinhalt nach dem Prozeß im allgemeinen ein anderer sein wird als im Anfangszustand, da doch beide Werte vom Zufall abhängig sind. Für die Anwendbarkeit des zweiten Hauptsatzes genügt es eben, daß der Prozeß unendlich oft immer wieder durchgeführt werden kann, wenn nur dabei für die aufgenommene Wärmemenge jedesmal dieselben Wahrscheinlichkeitsgesetze gelten.

Noch besser erkennt man, worauf es ankommt, wenn man, anstatt an einem Körper wiederholt den Kreisprozeß durchzuführen, ihn an einer Reihe von unendlich vielen Exemplaren desselben Körpers simultan durchgeführt denkt. Wir reden wieder vom „Kreisprozeß“, auch wenn ein Exemplar für sich nicht in den Anfangszustand nach dem Prozeß zurückkehrt, falls nur die Statistik der Reihe vor und nach dem Prozeß dieselbe ist. Für die bei dem Kreisprozeß durch die Reservoirs aufgenommenen Wärmemengen, gemittelt über die unendlich vielen Exemplare der Reihe, gilt das Postulat der Thermodynamik ebenso wie für ein Exemplar, gemittelt über viele Versuche. Da sich die Ausdrucksweise einfacher gestaltet, wenn wir den zweiten Hauptsatz so für viele Exemplare desselben Körpers formulieren, werden wir im folgenden diese Formulierung bevorzugen.

Bei den endlichen Körpern, welche die Kreisprozesse durchlaufen, wollen wir von einer Temperatur hier nicht reden; wir ordnen aber jedem unendlichen Wärmereservoir  $i$  eine bestimmte Temperatur  $t_i$  zu. Diese Zuordnung ist noch fast ganz willkürlich, es wird nur darauf geachtet, daß das wärmere Reservoir  $i$  das größere  $t_i$  erhält\*).

Nun betrachte man jene reversiblen Kreisprozesse, welche insofern speziell sind, als bei ihnen nur zwei Reservoirre, etwa die Reservoirre  $t_1$  und  $t_2$  Wärme aufnehmen oder abgeben. Aus dem klassischen Postulat folgert man dann für die Wärmemengen, die bei einem solchen Prozeß von den beiden Reservoirre aufgenommen werden,

$$\frac{Q_1}{Q_2} = - \frac{f(t_1)}{f(t_2)};$$

dabei ist  $f(t)$  unabhängig davon, welches der vielen möglichen reversiblen Prozesse man sich bedient, und ist somit eine universelle Funktion der willkürlich definierten Temperatur  $t$ .

Ganz analog folgt aus unserem Postulat für solche Prozesse

$$\frac{\overline{Q_1}}{\overline{Q_2}} = - \frac{f(t_1)}{f(t_2)}.$$

Aus dem klassischen Postulat folgt dann für die Wärmemengen, die anlässlich eines nunmehr beliebigen Kreisprozesses durch die Reservoirre aufgenommen werden

$$\sum \frac{Q_i}{T_i} \geq 0,$$

dabei ist  $T_i$  die thermodynamische Temperatur des Reservoirs, welche mit Hilfe der universellen Funktion durch die Festsetzung

$$T_i = f(t_i)$$

definiert wird.

In ganz ähnlicher Weise folgt aus unserem Postulat

$$\sum \frac{\overline{Q_i}}{\overline{T_i}} \geq 0. \quad (1)$$

Es genügt auch, den Begriff der Entropieänderung zunächst nur für die unendlichen Reservoirre festzulegen. Nimmt ein unendliches Reservoir

---

\*) Werden zwei unendliche Reservoirre miteinander wärmeleitend verbunden, und fließt dann im Mittel Energie aus dem einen in den anderen hinüber, so ist der erstere der wärmere.

von der Temperatur  $T$  in einem Einzelfall die Wärmemenge  $Q$  auf, so sei der Quotient

$$S = \frac{Q}{T}$$

als seine Entropieänderung bezeichnet. Bei mehreren Reservoiren sei entsprechend

$$S = \sum \frac{Q_i}{T_i}$$

festgesetzt.

Während nun das klassische Postulat für alle Kreisprozesse

$$S \geq 0$$

forderte, müssen wir folgendes sagen: Bei wiederholter Durchführung ein und desselben Kreisprozesses werden wir verschiedene Wertsysteme ( $Q_1, Q_2, \dots$ ) und daher auch verschiedene Werte  $S$  erhalten. Bei einem bestimmten Kreisprozeß gibt aber eine bestimmte Wahrscheinlichkeitsfunktion

$$W(S) dS$$

die Wahrscheinlichkeit dafür an, daß wir bei einmaliger Durchführung des Kreisprozesses eine Entropiezunahme der Reservoire zwischen  $S$  und  $S + dS$  erhalten. Es berechnet sich  $W(S)$  in einfacher Weise aus den Funktionen  $W_i(Q)$ , welche für die aufgenommenen Wärmemengen bei diesem Kreisprozeß gelten. Für den Mittelwert von  $S$

$$\bar{S} = \int_0^{\infty} S W(S) dS$$

findet man

$$\bar{S} = \sum \frac{Q_i}{T_i}$$

Unser Postulat fordert also für alle Kreisprozesse

$$\bar{S} \geq 0.$$

Diese Ungleichung läßt sich auch folgendermaßen interpretieren: Spielt jemand mit Hilfe von Kreisprozessen ein thermodynamisches Glücksspiel mit der Absicht, die Entropie der Wärmereservoire zu verkleinern, so verhält sich die Natur ihm gegenüber wie eine wohleingerichtete Spielbank, bei welcher man zwar ab und zu gewinnen kann, bei der es aber keinen Spielplan gibt, welcher bei Dauerspiel zur Bereicherung führt\*).

\*) Es ist naheliegend, gegen die vorliegende Fassung des zweiten Hauptsatzes, welche auch angesichts der Schwankungserscheinungen strenge Gültigkeit beansprucht, ein Bedenken geltend zu machen, welches schon auf Maxwell zurückgeht:

Wenn ein Dämon zu unseren Diensten stände, der imstande ist, den jeweiligen Wert der schwankenden Parameter zu erraten und dann jeweils passend

Recht ähnlich hat auch Smoluchowski die Überzeugung ausgedrückt, daß man ein Perpetuum mobile zweiter Art auch bei Heranziehung der Schwankungserscheinungen nicht konstruieren kann.

Es soll nun an dem Beispiel der Energieschwankung gezeigt werden, wie man aus dem Postulat der Thermodynamik, in welches explizite nur gewisse mittlere Werte  $\bar{Q}$  eingehen, nicht nur über die mittleren Werte der schwankenden Parameter, sondern darüber hinaus über die Gesetzmäßigkeiten der Abweichungen von diesen mittleren Werten Aufschluß bekommt. Es ergibt sich so die Möglichkeit einer einheitlich thermodynamischen Behandlung der Schwankungserscheinungen.

### Die Energieschwankungen.

Wenn ein Körper mit einem unendlichen Wärmereservoir in thermischer Verbindung steht und wir ihn sodann in irgend einem Augenblick von dem Reservoir trennen, so wird er einen bestimmten Energieinhalt zurückbehalten, deren Betrag durch ein Wahrscheinlichkeitsgesetz geregelt wird, welches noch von der Temperatur des Reservoirs abhängt. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß dieser Energieinhalt zwischen  $u$  und  $u + du$  liegt, sei durch

$$W^*(u; T) du$$

angegeben. Dieselbe Verteilungsfunktion  $W^*(u; T)$  beschreibt auch die Energiestatistik einer Reihe, die aus unendlich vielen Exemplaren desselben Körpers besteht, wenn jedes Exemplar zuvor hinreichend lange mit einem Reservoir von derselben Temperatur  $T$  in thermischer Berührung gestanden hat.

Wir wollen diese Energiestatistik als die normale Verteilung der Reihe bei der Temperatur  $T$  bezeichnen, weil es sich zeigt, daß sie für den betreffenden Körper charakteristisch ist und von Nebenumständen nicht mitbestimmt wird. So ist es z. B. gleichgültig, ob die Berührung durch Wärmestrahlung oder durch Wärmeleitung vermittelt wird. Dies

einzugreifen, so könnte man, indem man sich seiner bedient, sicherlich ein Perpetuum mobile zweiter Art konstruieren. Wir Menschen können zwar den Wert der Parameter nicht erraten, aber wir können ihn messen und könnten so, je nach dem Ergebnis dieser Messung, unseren Eingriff passend einrichten. Es erhebt sich so die Frage, ob man nicht auf diese Weise doch zu einem Widerspruch zur dogmatisch strengen Auffassung des zweiten Hauptsatzes kommt.

Wir hoffen, diese Frage in einer bald erscheinenden Arbeit befriedigend beantworten zu können und umgehen in der vorliegenden Arbeit die Schwierigkeit, indem wir zunächst bei den Gedankenexperimenten die Eingriffe nicht mit den Schwankungen koppeln, sondern uns auf Eingriffe beschränken, die ebensogut durch periodisch funktionierende Maschinen getätigt werden könnten.



hängt mit der Stabilität der normalen Verteilung zusammen, einer Eigenschaft, welche sie vor anderen Verteilungen auszeichnet. Liegt eine Reihe mit irgend einer anderen Energiestatistik  $W(u)$  vor, so kann man, indem man jedes ihrer Exemplare einen Prozeß durchlaufen läßt, ihre Verteilung abändern, ohne daß dabei in anderen Körpern eine Veränderung hinterbleiben müßte. Anders ist es, wenn die Reihe mit ihrer normalen Verteilung vorliegt; wie es sich zeigen wird, ist es dann ohne Kompensation nicht möglich, ihre Energiestatistik bei festgehaltenem Energiemittelwert abzuändern. Diese Stabilität hängt damit zusammen, daß eine Reihe mit nicht normaler Verteilung unter Erzwingung einer ganz bestimmten Entropieverminderung der Hilfsreservoirs bei festgehaltenem Energiemittelwert in die normale übergeführt werden kann.

### Die Bestimmung der Gleichgewichtsstatistik.

Wir wollen weiter unten erörtern, inwiefern man aus dem zweiten Hauptsatz darauf schließen kann, daß bei jedem Energiemittelwert eine Verteilung für die Reihe existiert, welche ohne Kompensation nicht abgeändert werden kann und die deshalb als stabile Verteilung bezeichnet werden soll. Im vorliegenden Abschnitt wollen wir jedoch die Existenz voraussetzen und die Gesetzmäßigkeit ermitteln, welcher die stabilen Verteilungen notwendig gehorchen müssen.

Es ist leicht einzusehen, daß die Verteilung, welche sich einstellt, wenn man eine Reihe gliedweise mit einem unendlichen Wärmereservoir ins thermische Gleichgewicht setzt und die wir als normale Verteilung bezeichnet haben, eine stabile Verteilung sein muß. Um dies zu erkennen, braucht man bloß zu bedenken, daß jene stabile Verteilung, deren Energiemittelwert der Temperatur des Reservoirs entspricht, durch Berührung mit dem Reservoir in die normale Verteilung übergeführt wird, ohne daß dabei das Reservoir im Mittel Wärme aufnimmt. Es würde also eine Abänderung der stabilen Verteilung ohne Kompensation vorliegen, falls die stabile Verteilung mit der normalen Verteilung nicht identisch wäre. Um über die stabilen Verteilungen Näheres zu erfahren, stellen wir nun die folgenden Betrachtungen an.

Es soll eine Reihe des Körpers 1) mit einer beliebigen Energiestatistik  $W_1(u) du$  und eine Reihe des Körpers 2) mit der Verteilung  $W_2(u) du$  vorliegen. Wir ordnen nun jedem Exemplar der Reihe 1) ein Exemplar der Reihe 2) zu und bringen sie in thermische Berührung miteinander. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in einem solchen

zusammengesetzten Exemplar dann eine Energie zwischen  $u$  und  $u + du$  vorhanden ist, wird durch

$$du W(u) = du \int_0^u W_1(\xi) W_2(u - \xi) d\xi \quad (2)$$

angegeben\*). Wenn wir nun nach hinreichend langer Berührung die beiden einander zugeordneten Exemplare wieder voneinander trennen, so ist im allgemeinen die Statistik der beiden Reihen 1) und 2) eine andere geworden. Liegen jedoch die beiden Reihen zu Anfang mit ihrer normalen Statistik vor (beide von derselben Temperatur) und führen wir eine Berührung in der geschilderten Weise durch, so fordert die Stabilität, daß nach der Berührung wieder die ursprünglichen Verteilungen vorhanden sind. Man könnte an diese Forderung allein anknüpfen, um über die Gleichgewichtsverteilung Näheres zu erfahren. Wir wollen aber noch ein Zweites fordern:

Wenn wir jedem Exemplar der Reihe 1) ein Exemplar der Reihe 2) zuordnen, so kann man aus der Kenntnis des Energieinhaltes  $u_1$  eines Körpers 1) selbstverständlich in keiner Weise Schlüsse auf den Energieinhalt des zugehörigen Körpers 2) ziehen, falls sich die Gleichgewichtsverteilung in den beiden Reihen voneinander unabhängig auf irgend eine Weise eingestellt hat; die beiden Werte  $u_1$  und  $u_2$  sind voneinander statistisch unabhängig. Wir fordern nun, daß diese statistische Unabhängigkeit auch nach vorgenommener Berührung erhalten bleibt.

Bringen wir je einen Körper der Reihe 1) mit je einem Körper der Reihe 2) in Berührung, so schwankt die Energie jeweils zwischen den beiden Körpern hin und her. Trennt man ein solches Körperpaar nach hinreichend langer Berührung, in irgend einem Augenblick, so wird die Wahrscheinlichkeit dafür, daß in dem Körper 1) eine Energie bei  $u_1$  im Intervall  $du_1$  abgefangen wird, durch irgend ein Wahrscheinlichkeitsgesetz

$$V_{12}(u_1; u) du_1$$

angegeben. Nach hinreichend langer Berührung kann dieses Gesetz nur noch von der Energie  $u$  abhängen, welche in den beiden Körpern insgesamt vorhanden ist, nicht aber davon, in welcher Weise sich die Gesamtenergie ursprünglich aus den Beiträgen der beiden Körper zusammengesetzt hat. Liegt also eine ganze Reihe von Körperpaaren in

---

\*) Vgl. Anmerkung 1. Die Anmerkungen sind am Schluß der Arbeit zusammengestellt.

Berührung vor und ist der Energieinhalt bei  $u$ , so ist nach dem Spalten die relative Anzahl jener Paare, bei welchen die Energie des Körpers 1) bei  $u_1$  im Intervall  $du_1$  liegt, durch  $V_{12}(u_1; u) du_1$  gegeben\*).

Wir wollen nun zusehen, wie sich die temperaturunabhängige Funktion  $V_{12}$  aus den temperaturabhängigen Funktionen  $W_1^*$  und  $W_2^*$  berechnen läßt, welche die normalen Verteilungen für die beiden Reihen angeben. Zu diesem Zwecke betrachten wir zwei Reihen, welche mit der Gleichgewichtsverteilung vorliegen. Nehmen wir dann eine Berührung vor, so erhalten wir nach der Berührung wieder die ursprünglichen Verteilungen  $W_1^*$  und  $W_2^*$  und es ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß nach der Berührung die Energie des Körpers 1) bei  $u_1$  im Intervall  $du_1$  und zugleich die Energie des zugehörigen Körpers 2) bei  $u_2$  im Intervall  $du_2$  liegt, entsprechend der statistischen Unabhängigkeit durch

$$W_1^*(u_1) W_2^*(u_2) du_1 du_2$$

gegeben. Wir können den Zustand des Paares ebensogut durch  $u_1$  und die Gesamtenergie  $u = u_1 + u_2$  charakterisieren und erhalten dann, da die in Frage kommende Funktionaldeterminante identisch Eins ist, für die Wahrscheinlichkeit  $q$ , daß die Energie des Körpers 1) bei  $u_1$  [im Intervall  $du_1$  und zugleich die Gesamtenergie bei  $u$  im Intervall  $du$  liegt:

$$q = W_1^*(u_1) W_2^*(u - u_1) du_1 du.$$

Dieselbe Wahrscheinlichkeit  $q$  können wir aber auch so berechnen, daß wir zuerst alle Paare auswählen, deren Gesamtenergie bei  $u$  im Intervall  $du$  liegt. Durch diese Auswahl erhalten wir eine Teilreihe; die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei einem aus dieser Teilreihe herausgegriffenen Paar die Energie des Körpers 1) bei  $u_1$  im Intervall  $du_1$  liegt, ist definitionsgemäß durch  $V_{12}(u_1, u) du_1$  gegeben. Andererseits ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein aus der ursprünglichen, vollständigen Reihe herausgegriffenes Paar der Teilreihe angehört, durch  $W^*(u) du$  gegeben (vgl. Nr. 2). Es ist also die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei einem aus der vollständigen Reihe herausgegriffenen Paar beide Bedingungen erfüllt sind, durch

$$q = V_{12}(u_1, u) W^*(u) du_1 du$$

gegeben.

---

\*) Für den Körper 2) gilt analog

$$V_{21}(u_2; u) du_2,$$

und da  $u_1 + u_2 = u$  gilt, so ist

$$V_{21}(u - u_1; u) = V_{12}(u_1; u).$$

Der Vergleich mit dem oben gefundenen Werte liefert

$$V_{12}(u_1, u) = \frac{W_1^*(u_1) W_2^*(u - u_1)}{W^*(u)}; \quad (4)$$

dabei ist

$$W^*(u) = \int_0^u W_1^*(\xi) W_2^*(u - \xi) d\xi.$$

Die Funktionen  $W_1^*$ ,  $W_2^*$  und  $W^*$  hängen auch noch von  $T$  ab, dagegen darf selbstverständlich der Quotient  $V_{12}(u_1, u)$  von  $T$  nicht abhängen. Hieraus folgt nun bereits, daß die Verteilung  $W_2^*$  von der Form ist

$$W_2^*(u, T) = C(T) g(u) e^{\varphi(T)u}.$$

Um dies einzusehen, geht man am besten zu den Logarithmen über. Bezeichnet man die Logarithmen der in Nr. (4) vorkommenden Größen mit den entsprechenden kleinen Buchstaben, so erhält man

$$v_{12}(u_1, u) + w^*(u, T) = w_1^*(u_1, T) + w_2^*(u - u_1, T).$$

Differenziert man nun partiell bei festem  $T$  nach  $u_1$  und setzt dann etwa

$u_1 = 0$ , so sieht man, daß  $\frac{\partial w_2^*}{\partial u}$  von der Form

$$\frac{\partial}{\partial u} w_2^*(u, T) = f_1(u) + f_2(T).$$

Durch Integration nach  $u$  findet man, daß  $w_2^*$  von der Form ist

$$w_2^*(u, T) = f_3(u) + f_2(T)u + f_4(T)$$

und entsprechend muß also die normale Verteilung  $W_2^*$  von der Form

$$W_2^*(u, T) = C(T) g(u) e^{\varphi(T)u}. \quad (5)$$

sein. Dasselbe findet man natürlich auch für die normale Verteilung  $W_1^*$ , indem man den Quotienten  $V_{21}$  betrachtet.

Haben nun umgekehrt  $W_1^*$  und  $W_2^*$  die angegebene Form und führt man sie in den Quotienten  $V_{12}$  ein (vgl. Nr. 4), so sieht man, daß die Unabhängigkeit von  $T$  dann und nur dann gewahrt ist, wenn  $\varphi$  für beide Körper dieselbe Funktion von  $T$  darstellt (bis auf eine von  $T$  unabhängige Konstante, welche man ja immer in die Funktion  $g$  mit einbeziehen kann). Da dies für zwei beliebige Körper gilt, so ist  $\varphi$  eine von der besonderen Wahl des Körpers unabhängige, d. h. universelle Funktion der Temperatur. Die Funktion  $g$  bleibt unbestimmt,  $C(T)$  wird aus  $g$  durch die Bedingung

$$\int_0^\infty W^*(u) du = 1$$

bestimmt. Es ist

$$C(T) = \frac{1}{\int_0^\infty g(u) e^{\varphi(T)u} du}.$$

Die normale Verteilung für einen Körper wird somit durch die Angabe der „Gewichtsfunktion“  $g$  festgelegt\*).

Wir müßten hier auch die Möglichkeit in Betracht ziehen, daß nicht nur ein Energieintervall, sondern auch gewisse Energiewerte, im besonderen die Energie Null, eine endliche Wahrscheinlichkeit haben könnten (quantenhafte Energieverteilung). Dies müßte um so mehr geschehen, als man sonst bei keiner Wahl von  $g(u)$  erreichen kann, daß die Wärmekapazität etwa mit  $T^3$  abfällt, wie es z. B. bei einem Hohlraum der Fall sein müßte, in welchem das Stefan-Boltzmannsche Gesetz herrscht\*\*). Dennoch wollen wir uns auf stetige Verteilungen beschränken, um die Darstellung nicht zu komplizieren.

### Näherungsrechnung. Die Streuung der normalen Verteilung.

Indem man eine Näherungsrechnung zugrunde legt, lassen sich die Betrachtungen leicht auf Grund des zweiten Hauptsatzes allein durchführen, ohne daß man die Existenz einer stabilen Verteilung und dergleichen mehr voraussetzen brauchte, was wir in dem vorigen Abschnitt tun mußten. Im Interesse der Reinheit der Methode könnte man daher im folgenden durchweg von dieser Näherung Gebrauch machen. Wir begnügen uns aber damit, in dem vorliegenden Abschnitt zu zeigen, daß man bei Verwendung der Näherungsrechnung auf Grund des zweiten Hauptsatzes allein die statistische Thermodynamik aufbauen könnte und werden dann in dem restlichen Teile der Arbeit wieder mathematisch streng rechnen.

Die erwähnte Näherung beruht darauf, daß wir die Schwankungen als sehr klein ansehen und dementsprechend annehmen, daß die Verteilungsfunktionen  $W(u)$  rechts und links vom Höchstwert sehr rasch abfallen. Man kann sie dann nämlich durch ihren Mittelwert

$$\bar{u} = \int_0^{\infty} u W(u) du$$

und ihre Streuung

$$\eta = \int_0^{\infty} (u - \bar{u})^2 W(u) du$$

\*) Ist umgekehrt die normale Verteilung gegeben, so ist dadurch  $g$  nicht eindeutig definiert, sondern nur bis auf einen Faktor, der von  $u$  nicht abhängt.

\*\*\*) Vgl. Anm. 2.

charakterisieren. Im besonderen gilt, wenn  $f(u)$  eine sanft verlaufende Funktion ist:

$$\int_0^{\infty} f(u) W(u) du \simeq f(\bar{u}) + \left\{ \frac{d^2 f}{du^2} \right\}_{u=\bar{u}} \frac{\eta}{2}; \quad (6)$$

letzteres erhält man, indem man  $f(u)$  an der Stelle  $u = \bar{u}$  nach der Taylorschen Formel entwickelt und das Integral des Restgliedes

$$J = \int_0^{\infty} \frac{d^3 f (u - \bar{u})^3}{du^3 3!} W(u) du,$$

wobei  $\frac{d^3 f}{du^3}$  an Stellen zwischen  $u$  und  $\bar{u}$  zu nehmen ist, vernachlässigt.

Dieser Näherung entsprechend wollen wir nun die Stabilität der normalen Statistik aus dem zweiten Hauptsatz ableiten, indem wir zeigen, daß es ohne Kompensation [nicht möglich ist, die Streuung einer Reihe mit normaler Statistik abzuändern. Aus der Stabilität der normalen Streuung werden wir dann folgern können, daß ihr Wert durch

$$\eta^* = \psi(T) \frac{d\bar{u}^*}{dT} \quad (7)$$

angegeben ist. Dabei bedeutet  $\psi$  für alle Körper dieselbe Zahl, d. h. eine universelle Funktion der Temperatur. Wir überlegen wie folgt:

Wenn zwei Reihen vorliegen, welche zuvor hinreichend lange mit einem Wärmereservoir in Berührung gestanden haben, so fordert der zweite Hauptsatz unmittelbar, daß man ohne Kompensation den Energiemittelwert der einen Reihe nicht auf Kosten des Energiemittelwertes der anderen Reihe erhöhen kann. Wäre dies nämlich möglich, so brauchte man bloß diese Reihe in reversibler Weise abzukühlen und die andere Reihe entsprechend zu erwärmen, bis die ursprünglichen Energiemittelwerte wieder erreicht sind, um eine Entropieabnahme der dabei benutzten Reservoirs zu erzwingen. (Es wird nämlich beim Erwärmen der einen Reihe dieselbe Wärmemenge von den Reservoirs abgegeben, welche bei der Abkühlung der anderen Reihe von ihnen bei höherer Temperatur aufgenommen wird.)

Bringen wir zwei Reihen, deren Energiestatistik durch  $W_1$  bzw.  $W_2$  angegeben ist, miteinander gliedweise in thermische Berührung und trennen wir sie dann nach hinreichend langer Berührung wieder voneinander, so werden nach dem Trennen die beiden Reihen mit neuen Energieverteilungen vorliegen, welche mit  $W'_1$  bzw.  $W'_2$  bezeichnet seien. Für den mittleren Energieinhalt der Reihe 1 nach dem Trennen

$$\bar{u}'_1 = \int_0^{\infty} u_1 W'_1(u_1) du_1$$

gilt in unserer Näherung\*)

$$\bar{u}'_1 \simeq \bar{u}_{12}(\bar{u}) + \left\{ \frac{d^2 \bar{u}_{12}}{du^2} \right\}_{u=\bar{u}} \frac{\eta_1 + \eta_2}{2}. \quad (8)$$

1) Vgl. Anm. 3.

Dabei bedeutet

$$\bar{u}_{12}(u) = \int_0^{\infty} u_1 V_{12}(u_1; u) du_1.$$

Bringen wir nun zwei normale Reihen in der geschilderten Weise zur Berührung, so muß der Energiemittelwert unverändert bleiben, und es gilt also

$$\bar{u}_1^* = \bar{u}_{12}(\bar{u}^*) + \left\{ \frac{d^2 \bar{u}_{12}}{du^2} \right\}_{u=\bar{u}^*} \frac{\eta_1^* + \eta_2^*}{2}. \quad (9)$$

Wie man in Nr. (8) sieht, wird der Energiemittelwert nach der Berührung  $\bar{u}_1^*$  durch die Energiemittelwerte vor der Berührung allein nicht bestimmt, sondern wird in unserer Näherung durch die Streuungen mitbestimmt. Könnte man daher, von zwei normalen Reihen ausgehend, die Streuung der einen Reihe, etwa der Reihe 1), ohne Kompensation abändern, so wäre der zweite Hauptsatz sicherlich verletzt, denn bei der Berührung der beiden Reihen würden die Energiemittelwerte abgeändert werden. Man erhält nämlich für den Wert dieser Abänderung des Energiemittelwertes

$$\bar{u}_1' - \bar{u}_1^* = \left\{ \frac{d^2 \bar{u}_{12}}{du^2} \right\}_{u=\bar{u}} \left( \frac{\eta_2 - \eta_2^*}{2} + \frac{\eta_1 - \eta_1^*}{2} \right),$$

indem man Gleichung (9) aus der Gleichung (8) subtrahiert. So folgt, wenn etwa  $\eta_1 = \eta_1^*$  und  $\eta_1 \neq \eta_2^*$  ist, tatsächlich eine Abänderung des Energiemittelwertes. Damit ist die Stabilität der normalen Streuung in unserer Näherung thermodynamisch erwiesen.

Aus der Stabilität folgt nun, daß, wenn man von zwei normalen Reihen ausgeht und eine Berührung in der geschilderten Weise vornimmt, nach der Berührung wieder die ursprünglichen normalen Streuungen vorliegen müssen. Für die Streuungen nach der Berührung

$$\eta_1' = \int_0^{\infty} (u_1 - \bar{u}_1')^2 W_1'(u_1) du_1,$$

$$\eta_2' = \int_0^{\infty} (u_2 - \bar{u}_2')^2 W_2'(u_2) du_2$$

gilt in unserer Näherung\*)

$$\eta_1' = \eta_{12}(\bar{u}) + \left\{ \frac{d \bar{u}_{12}}{du} \right\}_{u=\bar{u}}^2 (\eta_1 + \eta_2),$$

$$\eta_2' = \eta_{21}(\bar{u}) + \left\{ \frac{d \bar{u}_{21}}{du} \right\}_{u=\bar{u}}^2 (\eta_1 + \eta_2),$$

dabei bedeutet

$$\eta_{12}(u) = \int_0^{\infty} [u_1 - \bar{u}_{12}(u)]^2 V_{12}(u_1, u) du_1,$$

und wenn man von zwei normalen Reihen ausgeht, so gilt also

$$\eta_1^* = \eta_{12}(\bar{u}) + \left\{ \frac{d \bar{u}_{12}}{du} \right\}_{u=\bar{u}}^2 (\eta_1^* + \eta_2^*),$$

$$\eta_2^* = \eta_{21}(\bar{u}) + \left\{ \frac{d \bar{u}_{21}}{du} \right\}_{u=\bar{u}}^2 (\eta_1^* + \eta_2^*). \quad (10)$$

\*) Vgl. Anm. 4.

Berücksichtigt man, daß entsprechend Nr. (3):

$$\eta_{12} = \eta_{21} \quad (11)$$

gilt, so erhält man\*) aus Nr. (10):

$$\frac{\eta_1^*}{d\bar{u}_1^*} = \frac{\eta_2^*}{d\bar{u}_2^*};$$

da dies aber für zwei beliebige Körper gilt, so muß der Quotient

$$\frac{\eta^*}{d\bar{u}^*} = \psi(T) \quad (12)$$

für alle Körper dieselbe, d. h. eine universelle Funktion der Temperatur sein.

Es ist bemerkenswert, daß schon aus dem phänomenologischen zweiten Hauptsatz die Existenz einer solchen universellen Funktion folgt.

Vergleichen wir nun das Resultat der Näherungsrechnung mit dem Ergebnis der strengen Rechnung. Letztere ergab für die normale Verteilung  $W^*$ :

$$W^* = C(T) g(u) e^{\varphi(T)u};$$

bilden wir die Streuung

$$\eta^* = \int_0^{\infty} (u - \bar{u})^2 W^* du,$$

so finden wir die Identität

$$\frac{d\bar{u}^*}{dT} = \frac{d\varphi}{dT} \eta^*,$$

setzen wir

$$\frac{d\varphi}{dT} = \frac{1}{\psi(T)}, \quad (13)$$

so erhalten wir in Übereinstimmung mit Nr. (7):

$$\eta^* = \psi(T) \frac{d\bar{u}^*}{dT}.$$

### „Freie“ und „normale“ adiabatische Prozesse. „Normale“ Kreisprozesse.

Wir betrachten nun einen homogenen Körper, dessen Zustand durch seinen Energieinhalt und sein Volumen bestimmt ist. Man denke etwa an ein Gas\*\*) in einem zylindrischen Gefäß, das durch einen verschiebbaren Kolben abgesperrt ist. Indem man den Kolben hineindrückt oder herauszieht, wird dann das Gas komprimiert bzw. expandiert und es liegt so ein Körper vor, dessen Zustand man durch die Angabe des Energieinhaltes und des Volumens als gegeben ansehen kann.

\*) Vgl. Anm. 5.

\*\*) Man denke dabei nicht gerade an ein ideales Gas, sondern ganz allgemein an einen Körper, dessen Zustand durch Energie und Volumen bereits gegeben ist.



Expandiert man nun einen solchen Körper vom exakten\*) Volumen  $v_1$  adiabatisch bis zu dem exakten Volumen  $v$ , so wird sein Energieinhalt im expandierten Zustande durch seinen Energieinhalt im Anfangszustande exakt bestimmt. Dabei muß man freilich die Expansion hinreichend langsam leiten, sonst macht sich der Einfluß der Druckschwankungen bemerkbar.

Wir betrachten nun eine Reihe, welche aus unendlich vielen Exemplaren eines solchen Körpers besteht. Ist das Wahrscheinlichkeitsgesetz gegeben, welches die Energiestatistik der Reihe im Anfangszustand  $v = v_1$  beschreibt, dann kann man leicht berechnen, welches Wahrscheinlichkeitsgesetz nach der Expansion die Statistik angibt, wenn wir nur die Energie eines Exemplars entlang der adiabatischen Expansion als Funktion der Anfangsenergie  $u_1$  und des Volumens  $v$  kennen. Bezeichnen wir das Wahrscheinlichkeitsgesetz, welches nach der Expansion bis zu dem Volumen  $v$  herrscht, mit  $W(u, v)$ , so gilt nämlich die lineare partielle Differentialgleichung\*\*)

$$\frac{\partial}{\partial u} [p(u, v) W(u, v)] - \frac{\partial}{\partial v} W(u, v) = 0. \quad (14)$$

Dabei ist  $p(u, v)$  mit Hilfe der Adiabatenschar  $u = u(u_1, v)$  so definiert, daß längs der Adiabate

$$du = -p dv$$

gilt. Es ist also

$$p(u, v) = - \frac{\partial u(u_1, v)}{\partial v}.$$

Es ist dann  $p(u)$  nichts anderes als der zeitliche Mittelwert des Druckes, wenn der Energieinhalt des Körpers nicht schwankt, sondern den exakten Wert  $u$  dauernd beibehält.

Man findet\*\*\*) aus Nr. (14)

$$\frac{d\bar{u}}{dv} = - \int_0^{\infty} p(u, v) W(u, v) du \quad (15)$$

oder kürzer

$$\frac{d\bar{u}}{dv} = -\bar{p}.$$

Für die Streuung findet man

$$\frac{d\eta}{dv} = -2 \int_0^{\infty} (u - \bar{u}) p(u, v) W(u, v) du. \quad (16)$$

\*) Vgl. Anm. 6.

\*\*) Vgl. Anm. 7.

\*\*\*) Vgl. Anm. 8.

Wie man aus Nr. (15) ersieht, ist der Abfall des Energiemittelwertes entlang der adiabatischen Expansion durch den jeweiligen Energiemittelwert  $\bar{u}$  allein nicht bestimmt, sondern wird im allgemeinen durch die ganze Verteilung  $W(u)$  mitbestimmt.

Geht man nun von einer normalen Reihe aus, so wird entlang der adiabatischen Expansion die Statistik keineswegs normal bleiben, sondern wird sich bei dieser „freien“ adiabatischen Expansion mehr oder weniger von der normalen Statistik entfernen. Man kann jedoch auch so expandieren lassen, daß die Statistik dauernd normal bleibt und daß trotzdem ein Vorgang vorliegt, den man mit einem gewissen Recht auch als „adiabatisch“ bezeichnen kann. Ein solcher „normaler“ adiabatischer Prozeß kommt so zustande, daß man die Reihe, von einem normalen Zustand ausgehend, nur um unendlich wenig „frei adiabatisch“ expandieren läßt, dann aber mit einem passend temperierten Reservoir in thermische Berührung bringt. Die Temperatur des Reservoirs wird so gewählt, daß es bei der Berührung im Mittel keine Wärme aufnimmt. Die Berührung bewirkt dann lediglich, daß in der Reihe sich wieder genau die normale Verteilung einstellt, von der die Verteilung nach der unendlich kleinen freien adiabatischen Expansion bereits um unendlich wenig abweicht. Nun wird wieder vom Reservoir getrennt und expandiert usw. Indem man so entlang der ganzen Expansion mit entsprechend temperierten Reservoirien Gleichgewicht aufrecht erhält, erzielt man eine Expansion, entlang welcher die Statistik normal bleibt. Wir wollen sie, weil die Reservoirie dabei im Mittel keine Wärme aufnehmen, auch als adiabatische, und zwar als „normale“ adiabatische Expansion bezeichnen zum Unterschied von der früher besprochenen „freien“ adiabatischen Expansion. Geht man von einer Reihe mit normaler Verteilung aus, so läuft im allgemeinen der Energiemittelwert bei der Expansion entlang verschiedener Kurven im  $(u, v)$ -Diagramm je nachdem, ob man „frei“ oder „normal“ adiabatisch expandieren läßt.

Man kann nun eine Körperreihe in reversibler Weise auch erwärmen, indem man sie allmählich mit immer wärmeren Reservoirien in Berührung bringt. Der Energiemittelwert läuft dann im  $(u, v)$ -Diagramm entlang einer Ordinate. Indem wir Erwärmung bei konstantem Volumen mit „normaler“ adiabatischer Expansion geeignet kombinieren, haben wir es also in der Hand, den Energiemittelwert in reversibler Weise entlang beliebiger Kurven zu führen und haben dabei stets normale Statistik. Bei diesen normalen Prozessen läßt sich die Schlußweise der

klassischen Thermodynamik ohne weiteres in Anwendung bringen. Durchläuft der Energiemittelwert in dieser Weise eine geschlossene Kurve, so muß für die dabei beteiligten Reservoirire

$$\bar{S} = 0$$

gelten\*). Es muß daher bei einem Körper, dessen Zustand durch Energieinhalt und Volumen bestimmt ist,

$$d\bar{S} = -\frac{\bar{p}^* dv + d\bar{u}^*}{T}$$

ein vollständiges Differential sein, was die Beziehung

$$\bar{p}^* + \frac{\partial \bar{u}^*}{\partial v} = T \frac{\partial \bar{p}^*}{\partial T} \quad (17)$$

liefert. Dabei ist

$$\bar{p}^*(T) = \int_0^\infty p(u) W^*(u, T) du,$$

so daß entlang der „normalen“ adiabatischen Expansion gemäß Nr. (15)

$$d\bar{u} = -\bar{p}^* dv$$

gilt.

### Temperaturabhängigkeit der normalen Verteilung. Bestimmung aus der Thermodynamik\*\*).

Da der Quotient

$$\frac{\eta^*}{d\bar{u}^*} = \psi(T)$$

für alle Körper dieselbe Zahl ist, so ist er bestimmt, sobald man für einen einzigen Körper  $\eta^*$  als Funktion der Temperatur ermittelt hat.

\*) Es sei an die analoge Betrachtung in der klassischen Thermodynamik erinnert. Dort ist für alle reversiblen Kreisprozesse

$$S = 0.$$

Dies läuft darauf hinaus, daß

$$dS = -\frac{p dv + du}{T}$$

ein vollständiges Differential ist. Hieraus ergibt sich die Beziehung

$$p + \frac{\partial u}{\partial v} = T \frac{\partial p}{\partial T}.$$

Dabei ist  $p$  der Druck und längs der Adiabate gilt für die zugeführte Arbeit

$$du = -p dv.$$

\*\*\*) Vgl. Anm. 12.

Liegt nun eine Reihe mit normaler Energiestatistik vor, so weiß man zwar, wie sich die Statistik entlang der „freien“ adiabatischen Expansion verändert (vgl. Nr. 14), doch ist damit nicht viel gewonnen, weil entlang dieser Expansion im allgemeinen keineswegs die zu dem jeweiligen Energiemittelwert  $\bar{u}$  gehörende normale Statistik vorliegt. Man wird aber sehen, daß bei solchen Körpern, für welche  $p$  von der Form ist

$$p(u, v) = u f(v),$$

die Statistik entlang der „freien“ adiabatischen Expansion, stets normal bleiben muß, wenn der zweite Hauptsatz zu Recht besteht\*). Man sieht zunächst, daß bei diesen Körpern der Abfall des Energiemittelwertes (vgl. Nr. 15)

$$\frac{d\bar{u}}{dv} = f(v) \int_0^{\infty} u W(u) du = f(v) \cdot \bar{u}$$

nur von dem jeweiligen Energiemittelwert  $\bar{u}$  allein abhängt und nicht durch die ganze Verteilung  $W(u)$  mitbestimmt wird. Daraus folgt unmittelbar, daß wenn man von einer Reihe mit normaler Energieverteilung ausgeht, der Energiemittelwert bei der freien adiabatischen Expansion entlang derselben Kurve im  $(u, v)$ -Diagramm läuft wie bei der normalen Expansion. Dies sieht man, indem man sich vergegenwärtigt, daß die normal adiabatische Expansion aus unendlich kleinen freien Expansionen zusammengesetzt ist und die Berührung mit dem Reservoir, welche zur Normalhaltung der Verteilung dient, den Energiemittelwert  $u$  jeweils unverändert läßt. Im vorliegenden Falle wird dann aber  $\frac{d\bar{u}}{dv}$  durch diese Berührung auch nicht beeinflußt, so daß wir dieselbe Funktion  $\bar{u}(v)$  erhalten wie bei der freien Expansion.

Diese Eigenschaft der hervorgehobenen Körperklasse gestattet es, einen Widerspruch zu dem zweiten Hauptsatz zu konstruieren, wenn man bei den ihr angehörenden Körpern annimmt, daß die ursprünglich normale Verteilung bei der freien adiabatischen Expansion nicht normal bleibt. Um dies einzusehen, kann man von einer normalen Reihe ausgehen und diese bis zu einem bestimmten Volumen frei adiabatisch expandieren lassen. Man nehme nun versuchsweise an, die Verteilung wäre nach der Expansion nicht mehr normal. Dann kann man eine fremde normale Reihe dadurch infizieren, daß man je eines ihrer Exemplare paarweise mit den Exemplaren unserer nicht normalen Reihe in Berührung

---

\*) Das ideale Gas und der mit Strahlung erfüllte Hohlraum gehören zum Beispiel in diese Kategorie.

bringt und nach hinreichend langer Zeit wieder trennt. Hierdurch hat man erreicht, daß nunmehr die Hilfsreihe auch „nicht normal“ geworden ist\*). Dabei sind die Energiemittelwerte der Reihen bei dieser Berührung unverändert geblieben, falls man die Hilfsreihe von passender Temperatur gewählt hat. Allerdings wurde dabei auch die Statistik unserer expandierten Reihe abgeändert, und dies hat nun zur Folge, daß man im allgemeinen nicht den ursprünglichen Energiemittelwert zurück erhält, wenn man diese nun wieder adiabatisch bis zum Ausgangsvolumen komprimiert. Bei den erwähnten Körpern, für welche

$$p(u, v) = uf(v)$$

gilt, läuft jedoch der Energiemittelwert bei dieser Kompression, trotz abgeänderter Statistik auf derselben Kurve, wie bei der vorangehenden Expansion (und man kann dann selbstverständlich auch noch ihre Statistik zur normalen machen, dadurch, daß man sie mit einem passend temperierten Reservoir in Berührung bringt). So wäre also die einzige Veränderung, welche in diesem Falle hinterbleibt, die, daß die normale Statistik der Hilfsreihe abgeändert wurde. Da dies wegen der Stabilität unmöglich ist, muß also bei diesen Körpern die Statistik entlang der „freien“ adiabatischen Expansion stets normal bleiben.

Daher brauchen wir, um  $\psi(T)$  zu erhalten, bloß zu berechnen, wie sich bei diesen Körpern die Streuung  $\eta$  entlang der „freien“ Expansion verändert, wenn wir von einer normalen Statistik ausgehen; die normale Streuung muß sich dann entlang der „normalen“ Expansion ebenso ändern.

Nun ändert sich aber längs der „freien“ adiabatischen Expansion die Streuung gemäß Nr. (16)

$$\frac{d\eta}{dv} = -2 \int_0^{\infty} (u - \bar{u}) p(u, v) W(u, v) du.$$

Für die hervorgehobene Körperklasse, für welche

$$p(u, v) = uf(v)$$

gilt, ist dementsprechend im normalen Anfangszustand der Abfall der Streuung \*\*)

$$\frac{d\eta}{dv} = -2\psi(T) \frac{\partial \bar{u}}{\partial T} f(v). \quad (18)$$

Bei der „normalen“ adiabatischen Expansion ist andererseits der Abfall

$$\frac{d\eta^*}{dv} = \frac{\partial}{\partial v} \eta^* + \frac{dT}{dv} \frac{\partial}{\partial T} \eta^*, \quad (19)$$

\*) Vgl. Anm. 9.

\*\*) Vgl. Anm. 10.

und dies geht für Körper der hervorgehobenen Körperklasse über in\*)

$$\frac{d\eta^*}{dv} = -T \frac{d\psi}{dT} \frac{\partial \bar{u}}{\partial T} f(v). \quad (20)$$

Die Forderung, daß die Streuung bei der „freien“ und bei der „normalen“ Expansion sich in gleicher Weise ändert, ergibt so gemäß Nr. (18) und Nr. (20) für  $\psi$  die Differentialgleichung

$$T \frac{d\psi}{dT} - 2\psi = 0.$$

Es ist also

$$\psi = k \cdot T^2. \quad (21)$$

Und die Formel für die normale Streuung lautet:

$$\eta^* = k T^2 \frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T}.$$

Dabei ist  $k$  eine Integrationskonstante, deren Wert aus der Erfahrung genommen werden muß, da darüber die thermodynamische Theorie nichts aussagen kann. Wohl aber fordert die Thermodynamik, daß der Quotient

$$\frac{\eta^*}{T^2 \frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T}} = k$$

für alle Körper dieselbe Zahl, also eine universelle Konstante sei. Beim Vergleich mit der molekularen Theorie erkennt man ihre Identität mit der sogenannten Boltzmannschen Konstante.

Für die Funktion  $\varphi$  erhält man gemäß Nr. (13)

$$\varphi = -\frac{1}{kT}.$$

### Adiabatische Invarianz des statistischen Gewichts.

Nachdem die Funktion  $\varphi$  mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes so ermittelt wurde, gewinnt die normale Energiestatistik der Körper die Form

$$W^* = C(T) g(u) e^{-\frac{u}{kT}}, \quad (22)$$

dabei ist

$$C(T) = \frac{1}{\int_0^{\infty} g(u) e^{-\frac{u}{kT}} du}. \quad (23)$$

\*) Vgl. Anm. 11.

Die Gleichung für den „thermodynamischen“ Körper Nr. (17):

$$\bar{p}^* + \frac{\partial \bar{u}^*}{\partial v} = T \frac{\partial \bar{p}^*}{\partial T}$$

lautet also ausführlich geschrieben

$$\frac{\int_0^\infty p g e^{-\frac{u}{kT}} du}{\int_0^\infty g e^{-\frac{u}{kT}} du} + \frac{\partial}{\partial v} \frac{\int_0^\infty u g e^{-\frac{u}{kT}} du}{\int_0^\infty g e^{-\frac{u}{kT}} du} = T \frac{\partial}{\partial T} \frac{\int_0^\infty p g e^{-\frac{u}{kT}} du}{\int_0^\infty g e^{-\frac{u}{kT}} du}. \quad (24)$$

Dabei sind sowohl  $p$  wie  $g$  Funktionen von  $u$  und  $v$ . Durch eine einfache Umformung erhält man daraus\*)

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{\int_0^\infty \left\{ \frac{\partial}{\partial u} [p g] - \frac{\partial}{\partial v} g \right\} e^{-\frac{u}{kT}} du}{\int_0^\infty g e^{-\frac{u}{kT}} du} = 0$$

und durch Integration nach  $T$

$$\int_0^\infty \left\{ \frac{\partial}{\partial u} [p g] - \frac{\partial}{\partial v} g + K(v) g \right\} e^{-\frac{u}{kT}} du = 0.$$

Dabei ist  $K(v)$  die Integrationskonstante, welche nur noch eine Funktion von  $v$  ist. Weil die Gleichung für alle Temperaturen  $T$  gilt, so gilt auch

$$\frac{\partial}{\partial u} [p g] - \frac{\partial}{\partial v} g + K(v) g = 0. \quad (25)$$

Bei allen „thermodynamischen“ Körpern, für welche also Nr. (17) gilt, gehorchen die Funktionen  $p$  und  $g$  der Beziehung Nr. (25).

Da die Funktionen  $g(u)$  nur bis auf einen vom Volumen noch abhängigen Faktor definiert sind\*\*), so hat man eine gewisse Freiheit, um  $g$  geeignet zu normieren. Setzt man

$$G(u) = \gamma(v) g(u)$$

und führt man dann  $G$  in die Beziehung Nr. (25) ein, so sieht man, daß es sich durch passende Wahl von  $\gamma(v)$  stets erreichen läßt, daß die so normierte Gewichtsfunktion  $G$  die Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial u} [p G] - \frac{\partial}{\partial v} G = 0 \quad (26)$$

\*) Vgl. Anm. 13.

\*\*) Vgl. Anmerkung auf S. 763.

erfüllt\*). Es gehorcht also  $G(u)$  derselben partiellen Differentialgleichung, welche bei der „freien“ adiabatischen Expansion für irgend eine Verteilung  $W(u)$  gilt [vgl. Nr. (14)]. Sie wurde oben abgeleitet als hinreichende Bedingung dafür, daß bei der freien adiabatischen Expansion von  $v_1$  bis  $v_2$ , durch welche  $u_1$  in  $u_2$  übergeführt wird, die Beziehung gelten soll

$$W(u_1, v_1) du_1 = W(u_2, v_2) du_2.$$

Demgemäß gilt auch

$$G(u_1, v_1) du_1 = G(u_2, v_2) du_2$$

und es ist also

$$G du$$

entlang einer „freien“ adiabatischen Expansion invariant.

### Die Entropie einer Verteilung.

In manchen Fällen ist es mit Hilfe sehr einfacher reversibler Prozesse möglich, eine nicht normale Verteilung in die normale Verteilung von demselben Energiemittelwert überzuführen. Dabei läßt sich eine ganz bestimmte Entropieverminderung der an diesen Prozessen beteiligten Hilfsreservoirs erzwingen, so daß es aus thermodynamischen Gründen angebracht erscheint, einer bestimmten Verteilung eine bestimmte Entropie zuzuordnen, über welche man leicht auch quantitative Aussagen machen kann.

Wir betrachten hierzu wieder einen Körper, dessen Zustand durch Energieinhalt und Volumen bestimmt ist. Wenn eine Reihe solcher Körper bei  $v = v_a$  im normalen Zustand vorliegt und wir dieselbe bis zu dem Volumen  $v_b$  einmal „normal“ adiabatisch, ein andermal „frei“ adiabatisch expandieren lassen, so läuft der Energiemittelwert von demselben Punkte  $A$  bei  $v_a$  ausgehend entlang zweier verschiedener Kurven (Fig. 1). Während wir bei der „normalen“ Expansion entlang der unteren Kurve laufend im Punkte  $B^*$  ankommen, kommen wir bei der „freien“ Expansion entlang der oberen Kurve laufend bei  $B$  an. Dabei werden wir bei der „freien“ Expansion im Punkte  $B$  mit einer Energiestatistik

\*) Wenn man  $G$  in Nr. (25) einführt, so erhält man

$$\frac{1}{\gamma} \left\{ \frac{\partial}{\partial u} [pG] - \frac{\partial}{\partial v} G \right\} + G \left\{ K(v) \frac{1}{\gamma} - \frac{\partial}{\partial v} \frac{1}{\gamma} \right\} = 0,$$

wird also  $\gamma(v)$  so gewählt, daß

$$\left\{ K(v) \frac{1}{\gamma} - \frac{\partial}{\partial v} \frac{1}{\gamma} \right\} = 0$$

gilt, so erfüllt  $G$  die Gleichung Nr. (26).



ankommen, welche von der dem Energiemittelwert  $\bar{u}_B$  zugehörigen normalen Statistik abweicht.

Liegt nun umgekehrt von vornherein diese „nicht normale“ Reihe bei  $B$  vor, so können wir die Statistik in reversibler Weise in die dem Energiemittelwert  $\bar{u}_B$  zugehörige normale Statistik überführen, indem wir die Reihe „frei“ adiabatisch bis  $v = v_a$  komprimieren, sodann die nunmehr bereits normale Reihe „normal“ adiabatisch bis  $v = v_b$  expandieren lassen und dann noch eine Erwärmung bei festem Volumen vornehmen. Bei der Kompression läuft dann der Energiemittelwert auf der oberen Kurve bis  $A$  und bei der darauf folgenden Expansion sodann entlang der unteren Kurve bis  $B^*$ ; wir brauchen also nur noch bei

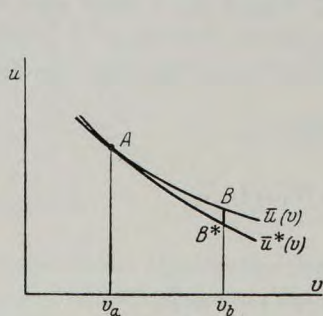


Fig. 1.

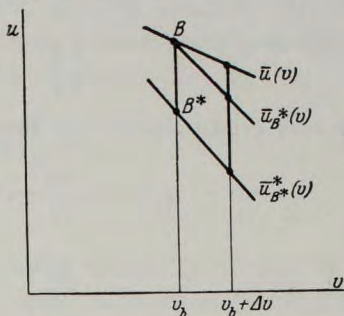


Fig. 2.

festem Volumen zu erwärmen, bis der Energiemittelwert von  $B^*$  bis  $B$  gelangt. Dann haben wir bei unverändertem Energiemittelwert  $u_B$  die Verteilung in die normale übergeführt, wobei eine Entropieabnahme der Reservoirs lediglich anlässlich der Erwärmung bei festem Volumen erfolgt, so daß ihr Betrag  $\mathfrak{S}$  durch das Integral

$$\mathfrak{S} = \int_{B^*}^B \frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T} dT$$

angegeben ist. Wir wollen zunächst den Differentialquotienten  $\frac{d\mathfrak{S}}{dv}$  berechnen. Zu diesem Zwecke ziehen wir die von  $B$  ausgehende Kurve  $\bar{u}_B^*$ , entlang welcher der Energiemittelwert bei der normalen adiabatischen Expansion abfällt, wenn wir von einer normalen Reihe bei  $B$  ausgehen. Da die Entropie bei der adiabatischen Expansion konstant bleiben muß und die Entropiedifferenz zwischen zwei normalen Reihen bei demselben

Volumen durch das Integral über  $\frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T} / T$  gegeben ist, so ist also bei der Expansion

$$\int_{\bar{u}^* = \bar{u}_B^*}^{\bar{u}^* = \bar{u}_A^*} \frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T} dT = 0$$

und es ist daher im Punkte  $B$  bis auf Glieder höherer Ordnung

$$\Delta \mathfrak{S} = \frac{\Delta \bar{u} - \Delta \bar{u}^*}{T}.$$

Und also

$$\frac{d\mathfrak{S}}{dv} = \frac{1}{T} \left( \frac{d\bar{u}}{dv} - \frac{d\bar{u}^*}{dv} \right)$$

oder kürzer

$$\frac{d\mathfrak{S}}{dv} = \frac{\bar{p}^* - \bar{p}}{T}, \quad (27)$$

wenn man gemäß Nr. (15) die Bezeichnungen

$$\bar{p} = - \frac{d\bar{u}}{dv} = \int_0^\infty p(u) W(u) du,$$

$$\bar{p}^* = - \frac{d\bar{u}^*}{dv} = \int_0^\infty p(u) W^*(u; T) du$$

einführt. Es gilt nun, wie man sich leicht überzeugt\*), die Identität

$$\frac{\bar{p}^* - \bar{p}}{T} = \frac{d}{dv} \left( k \int_0^\infty W^* \log \frac{g}{W^*} du - k \int_0^\infty W \log \frac{g}{W} du \right).$$

Es ist also  $\mathfrak{S}$  gemäß Nr. (27) und entsprechend der Anfangsbedingung  $\mathfrak{S} = 0$  für  $v = v_a$  gegeben durch

$$\mathfrak{S} = k \int_0^\infty W^* \log \frac{g}{W^*} du - k \int_0^\infty W \log \frac{g}{W} du. \quad (28)$$

Wollen wir einer Energiestatistik eine bestimmte Entropie zuordnen, und zwar so, daß die Entropiedifferenz  $S_1 - S_2$  zweier Statistiken gleich der Entropieabnahme der Reservoirs sei, welche man beim Überführen der Verteilung 2 in die Verteilung 1 pro Exemplar im Mittel erzwingt, so müssen wir schreiben

$$S - S^* = - \mathfrak{S}$$

\*) Vgl. Anm. 14.

und also

$$S - S^* = k \int_0^\infty W \log \frac{g}{W} du - k \int_0^\infty W^* \log \frac{g}{W^*} du.$$

Man kann hier leicht zeigen, daß im allgemeinen

$$S_1 - S_2 = k \int_0^\infty W_1 \log \frac{g}{W_1} du - k \int_0^\infty W_2 \log \frac{g}{W_2} du \quad (29)$$

gilt, wenn die beiden Verteilungen durch Kombination von „freier“ adiabatischer Expansion, „normaler“ adiabatischer Expansion und Erwärmen bei festem Volumen ineinander übergeführt werden können\*) und die Volumina 1 und 2 identisch sind. Die letztere Einschränkung fällt fort, falls man statt  $g$  die gemäß Gleichung Nr. (26) normierte Gewichtsfunktion  $G$  verwendet, so daß es aus rein thermodynamischen Gründen angebracht erscheint, einer Verteilung die Entropie

$$S = k \int_0^\infty W \log \frac{G}{W} du \quad (30)$$

zuzuordnen.

Die bisher angeführten Beispiele sollten zeigen, in welcher Weise man den zweiten Hauptsatz handhaben muß, um die Gesetzmäßigkeiten der Schwankungserscheinungen zu erhalten. Es ist offenbar möglich, auf Grund des zweiten Hauptsatzes durch phänomenologische Betrachtungen die statistische Thermodynamik aufzubauen. Immerhin ist auf diesem Wege nicht leicht vorwärts zu kommen und es scheint uns daher vernünftiger, einen von Einstein eingeschlagenen Weg\*\*) zu verfolgen, wenn man die statistischen Gesetze der Thermodynamik gewinnen will. Hier hatten wir allerdings noch ein anderes Ziel im Auge. Wir wollten nämlich zeigen, daß der zweite Hauptsatz auch angesichts der Schwankungserscheinungen nichts von seinem dogmatisch strengen Charakter verliert und keineswegs zu einem nur angenähert gültigen Gesetz herabsinkt, sondern sich nur in einer höheren Harmonie auflöst und so auch noch die Gesetze der Schwankungen festlegt.

\*) Für zwei Verteilungen, die sich nicht in solcher Weise ineinander überführen lassen, dürfte es schwerer sein, die Richtigkeit der Formel Nr. (29) mit unseren Hilfsmitteln zu beweisen.

\*\*) Da wir a. a. O. Gelegenheit haben, hierauf näher einzugehen, möchten wir hier nur kurz auf die anscheinend nicht hinreichend bekannte Arbeit von Einstein hinweisen. (Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. **12**, 820, 1914.)

Die vorliegende Arbeit ist eng mit meiner Dissertation verknüpft, die im Druck nicht erscheint\*). Ich darf wohl die Gelegenheit benutzen, Herrn Professor v. Laue für seine freundliche Anteilnahme und sein wohlwollendes Fördern auch an dieser Stelle wärmsten Dank zu sagen.

Anmerkungen:

1) Ist der Energieinhalt des Exemplars aus der Reihe 1)  $u_1$  und des aus der Reihe 2)  $u_2$ , so ist der Energieinhalt des aus beiden zusammengesetzten Körpers

$$u = u_1 + u_2.$$

Gilt nun für eine Größe  $u_1$  das Wahrscheinlichkeitsgesetz  $W_1$  und für eine Größe  $u_2$  das Wahrscheinlichkeitsgesetz  $W_2$ , so gilt, wenn die beiden Größen voneinander statistisch unabhängig sind, für die Summe  $u$  das Wahrscheinlichkeitsgesetz

$$W(u) = \int_0^u W_1(\xi) W_2(u - \xi) d\xi.$$

2) Wir schreiben (vgl. Nr. (19)):

$$\frac{1}{\int_0^\infty g(u) e^{-\frac{u}{kT}} du} = C(T), \quad (31)$$

es gilt dann die Identität

$$\frac{d}{dT} \log C(T) = -\frac{\bar{u}^*}{kT^2},$$

durch Integration erhält man also

$$C(T) = e^{\int \frac{\bar{u}^*(T)}{kT^2} dT},$$

wobei  $A$  die Integrationskonstante bedeutet. Nun geht aber  $C(T)$ , wenn  $T$  gegen 0 geht, bei jeder Wahl von  $g(u)$  gegen Unendlich [vgl. Nr. (31)], und es geht also auch das Integral im Exponenten gegen Unendlich. Man sieht daraus, daß man bei keiner Wahl von  $g$  erreichen kann, daß  $\bar{u}^*$  mit  $T^4$  abfällt (wie es bei dem mit schwarzer Strahlung erfüllten Hohlraum sein müßte), denn dann würde ja jenes Integral für  $T = 0$  nicht unendlich werden.

3) Wenn wir zwei Reihen mit den Verteilungen  $W_1$  und  $W_2$  miteinander in der geschilderten Weise in Berührung bringen, dann gilt für die so entstehende Reihe, deren Exemplare also aus je zwei Körpern zusammengesetzt sind,

$$W(u) = \int_0^u W_1(\xi) W_2(u - \xi) d\xi.$$

Wir fragen nun nach den neuen Verteilungen in den beiden Reihen, wenn wir sie nach hinreichend langer Berührung wieder trennen. Hätten die zusammengesetzten Exemplare alle denselben Energieinhalt  $u$ , so wären diese beim Trennen entstehenden neuen Verteilungen durch  $V_{12}(u_1, u) du_1$  bzw.  $V_{21}(u_2, u) du_2$  angegeben. Da jedoch die zusammengesetzten Exemplare nicht alle dieselbe Energie enthalten, vielmehr die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Energie eines solchen Exemplars zwischen  $u$  und  $u + du$  liegt, durch ein Wahrscheinlichkeits-

\*) Dissertation Berlin 1922.

gesetz  $W(u) du$  geregelt wird, so wird die neue Energieverteilung etwa der Reihe 1) nach dem Trennen angegeben durch das Integral

$$W'_1(u_1) = \int_0^\infty V_{12}(u_1, u) W(u) du. \quad (32)$$

Für den neuen Energiemittelwert

$$\bar{u}'_1 = \int_0^\infty u_1 W'_1(u_1) du_1$$

finden wir, wenn wir  $W'_1$  aus Nr. (32) einsetzen und die Bezeichnung

$$\bar{u}_{12}(u) = \int_0^u u_1 V_{12}(u_1, u) du_1$$

einführen,

$$\bar{u}'_1 = \int_0^u \bar{u}_{12}(u) W(u) du$$

und in unserer Näherung [vgl. Nr. (6)]

$$\bar{u}'_1 = \bar{u}_{12}(\bar{u}) + \left\{ \frac{d^2 \bar{u}_{12}}{d u^2} \right\}_{u=\bar{u}} \cdot \eta;$$

dabei bedeutet  $\eta$ :

$$\eta = \int_0^\infty (u - \bar{u})^2 W(u) du$$

und es ist Nr. (3) entsprechend

$$\eta = \eta_1 + \eta_2.$$

Es ergibt sich so Nr. (8).

4) Für die Streuung der neuen Verteilung

$$\eta'_1 = \int_0^\infty (u_1 - \bar{u}'_1)^2 W'_1(u_1) du_1$$

ergibt sich, wenn man  $W'_1$  aus Nr. (32) einsetzt und die Bezeichnung

$$\eta_{12} = \int_0^\infty [u_1 - \bar{u}_{12}(u)]^2 V_{12}(u_1, u) du_1$$

einführt, in unserer Näherung [vgl. Nr. (6)]

$$\eta'_1 = \eta_{12}(\bar{u}) + \left\{ \frac{d \bar{u}_{12}}{d u} \right\}_{u=\bar{u}}^2 (\eta_1 + \eta_2)$$

es sind dabei die Glieder, welche Produkte von Streuungen enthalten, vernachlässigt worden).

5) In Nr. (10) substituieren wir für  $\left\{ \frac{d \bar{u}_{12}}{d u} \right\}_{u=\bar{u}^*}$

$$\left\{ \frac{d \bar{u}_{12}}{d u} \right\}_{u=\bar{u}^*} = \frac{\frac{d \bar{u}'_1}{d T}}{\frac{d \bar{u}'_1}{d T} + \frac{d \bar{u}'_3}{d T}},$$

dies ist in unserer Näherung gestattet, denn es ist gemäß Nr. (9)

$$\bar{u}_{12}[\bar{u}^*(T)] \cong \bar{u}'_1(T),$$

es ist also

$$\left\{ \frac{d\bar{u}_{12}}{du} \right\}_{u=\bar{u}^*(T)} = \frac{d\bar{u}_1^*}{dT} \frac{dT}{d\bar{u}^*} = \frac{d\bar{u}_1^*}{d\bar{u}^*} \frac{dT}{dT}$$

und da

$$\bar{u}^*(T) = \bar{u}_1^*(T) + \bar{u}_2^*(T)$$

gilt, so ist

$$\left\{ \frac{d\bar{u}_{12}}{du} \right\}_{u=\bar{u}^*} = \frac{\frac{d\bar{u}_1^*}{dT}}{\frac{d\bar{u}_1^*}{dT} + \frac{d\bar{u}_2^*}{dT}}$$

Ganz analog findet man

$$\left\{ \frac{d\bar{u}_{21}}{du} \right\}_{u=\bar{u}^*} = \frac{\frac{d\bar{u}_2^*}{dT}}{\frac{d\bar{u}_1^*}{dT} + \frac{d\bar{u}_2^*}{dT}}$$

Es stellt nun Nr. (10) ein homogenes Gleichungssystem dar für  $\eta_1^*$ ,  $\eta_2^*$  und  $\eta_{12} = \eta_{21}$ , und man findet daraus

$$\frac{\eta_1^*}{\eta_2^*} = \frac{\frac{d\bar{u}_1^*}{dT}}{\frac{d\bar{u}_2^*}{dT}}$$

6) Genau genommen, dürfen wir nicht von einem exakten Volumen  $v$  ausgehen, sondern von einem Zustand, bei welchem der Kolben noch innerhalb eines endlichen, wenn auch sehr kleinen Intervalls frei beweglich ist. Lassen wir auf den Kolben nämlich eine konstante Kraft wirken, welche dem Druck des Gases im Mittel das Gleichgewicht hält, so wird der an sich freie Kolben nicht in Ruhe verharren, sondern eine Art Brownsche Bewegung ausführen und von der Gleichgewichtslage bald mehr, bald weniger entfernt zu liegen kommen. Wollen wir seine Lage auf ein kleines Intervall einschränken, indem wir etwa von beiden Seiten je einen Stelling langsam heranschieben, so müssen wir Arbeit leisten. Dieser Vorgang ist mit der Kompression eines aus einem einzigen Molekül bestehenden Gases vergleichbar. Die aufzuwendende Arbeit geht gegen Unendlich, wenn das Intervall gegen 0 konvergiert. Wir können aber ein für allemal irgend ein kleines Intervall, im Volumen ausgedrückt etwa  $\mathcal{L}$ , festsetzen, innerhalb dessen sich der Kolben frei

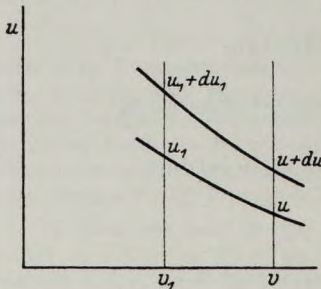


Fig. 3.

bewegen kann; die Arbeit, die geleistet werden muß, um von einem Volumen zwischen  $v_1$  und  $v_1 + \mathcal{L}$  auf ein anderes Volumen zwischen  $v_2$  und  $v_2 + \mathcal{L}$  zu kommen, ist dann lediglich die Kompressionsarbeit für das Gas im zylindrischen Gefäß, vorausgesetzt, daß nur  $\mathcal{L}$  genügend klein ist.

7) Die Ordinate bei  $v_1$  (Fig. 3) wird durch die Adiabatenschar

$$u = u(u_1, v)$$

auf die Ordinate bei  $v$  abgebildet. Ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein Punkt auf der linken Ordinate zwischen  $u_1$  und  $u_1 + du_1$  zu liegen kommt

$$W(u_1, v_1) du_1,$$

so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß ihr Bild auf der rechten Ordinate zwischen  $u$  und  $u + du$  liegt:

$$W(u, v) du = W(u_1, v_1) du_1.$$

Es gilt also

$$W[u(u_1, v_1), v] \frac{\partial u(u_1, v)}{\partial u_1} = W(u_1, v_1).$$

Differenziert man diese Gleichung partiell nach  $v$  bei festem  $u_1$  und  $v_1$ , und setzt man dann  $v = v_1$ , so erhält man, wenn man die Bezeichnung

$$\frac{\partial u(u_1, v)}{\partial v} = -p(u, v)$$

eingührt,

$$\frac{\partial}{\partial u} (pW) - \frac{\partial}{\partial v} W = 0.$$

8) Es ist

$$\bar{u}(v) = \int_0^\infty u W(u, v) du$$

und unter den nötigen Stetigkeitsannahmen

$$\frac{d\bar{u}}{dv} = \int_0^\infty u \frac{\partial}{\partial v} W du.$$

Indem man aus der partiellen Differentialgleichung Nr. (14)  $\frac{\partial}{\partial v} W$  substituiert,

$$\frac{d\bar{u}}{dv} = \int_0^\infty u \frac{\partial}{\partial u} [pW] du,$$

hieraus erhält man durch partielle Integration, wenn man  $(pW)_0^\infty = 0$  setzt,

$$\frac{d\bar{u}}{dv} = - \int_0^\infty pW du.$$

Ähnlich erhält man auch aus der partiellen Differentialgleichung Nr. (14) für

$$\eta = \int_0^\infty (u - \bar{u})^2 W(u) du$$

$$\frac{d\eta}{dv} = -2 \int_0^\infty (u - \bar{u}) pW du.$$

9) Wir zeigen zunächst, daß man zu einer nichtnormalen zusammengesetzten Reihe kommt, wenn man je ein Exemplar einer Reihe mit normaler Statistik  $W_1^*(u)$  mit je einem Exemplar einer zweiten Reihe mit nichtnormaler Energiestatistik  $W_2(u)$  thermisch in Berührung bringt. Die Statistik der zusammengesetzten Reihe ist angegeben durch

$$W(u) = \int_0^u W_1^*(u - \xi) W_2(\xi) d\xi.$$

Andererseits erhält man, wenn man zwei normale Reihen zusammensetzt, die zusammengesetzte Reihe mit normaler Statistik; es ist

$$W^*(u) = \int_0^u W_1^*(u - \xi) W_2^*(\xi) d\xi.$$

Ziehen wir diese beiden Gleichungen voneinander ab, so erhalten wir

$$W^*(u) - W(u) = \int_0^u W_1^*(u - \xi) \{ W_2^*(\xi) - W_2(\xi) \} d\xi.$$

Wäre nun  $W = W^*$ , so würde für alle  $u$

$$\int_0^u W_1^*(u - \xi) \{ W_2^*(\xi) - W_2(\xi) \} d\xi \equiv 0$$

gelten, was nicht möglich ist, wenn

$$W_2 \neq W^*.$$

Um zu beweisen, daß durch die Berührung mit einer nichtnormalen Reihe die ursprünglich normale Reihe in der Tat infiziert wird, müssen wir noch zeigen, daß man beim Spalten einer solchen nichtnormalen zusammengesetzten Reihe wieder nichtnormale Reihen bekommt. Dies ist auch der Fall, denn beim Spalten erhält man die Statistik (vgl. Nr. (32))

$$W_1'(u_1) = \int_0^\infty \frac{g_1(u_1) g_2(u - u_1)}{g_{12}(u)} W(u) du.$$

Und da andererseits

$$W_1^*(u_1) = \int_0^\infty \frac{g_1(u_1) g_2(u - u_1)}{g_{12}(u)} W^*(u) du$$

gilt, so müßte im Falle  $W_1' = W_1^*$

$$\int_0^\infty g_2(u - u_1) \frac{W^*(u) - W(u)}{g_{12}(u)} du \equiv 0$$

für alle  $u_1$  gelten, was nicht möglich ist, wenn

$$W \neq W^*$$

und die in Betracht kommenden Funktionen hinreichend stark für  $u = \infty$  verschwinden.

<sup>10)</sup> Die Gleichung Nr. (16) ergibt für die hervorgehobene Körperklasse  $[p = u f(v)]$

$$\frac{d\eta}{dv} = -2f(v) \int_0^\infty u(u - \bar{u}) W(u) du.$$

Da die Identität besteht

$$\int_0^\infty u(u - \bar{u}) W(u) du = \int_0^\infty (u - \bar{u})^2 W(u) du = \eta,$$

so können wir auch schreiben

$$\frac{d\eta}{dv} = -2\eta f(v)$$



und für den normalen Anfangszustand müssen wir

$$\eta = \eta^* = \psi(T) \frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T}$$

setzen. Wir erhalten also für den Abfall der Streuung bei der freien Expansion

$$\frac{d\eta}{dv} = -2\psi(T) \frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T} f(v).$$

11) Setzen wir

$$\eta^* = \psi(T) \frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T},$$

so erhalten wir

$$\frac{\partial}{\partial v} \eta^* = \psi \frac{\partial^2 \bar{u}}{\partial v \partial T},$$

$$\frac{\partial}{\partial T} \eta^* = \frac{\partial \psi}{\partial T} \frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T} + \psi \frac{\partial^2 \bar{u}^*}{\partial T^2}.$$

Es gilt nun für alle Körper für den Temperaturabfall bei der adiabatischen Expansion

$$\frac{dT}{dv} = - \frac{T \frac{\partial \bar{p}^*}{\partial T}}{\frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T}},$$

so daß gemäß Nr. (19)

$$\frac{d\eta^*}{dv} = \psi \frac{\partial^2 \bar{u}^*}{\partial v \partial T} - \frac{T \frac{\partial \bar{p}^*}{\partial T}}{\frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T}} \left( \frac{\partial \psi}{\partial T} \frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T} + \psi \frac{\partial^2 \bar{u}^*}{\partial T^2} \right),$$

für unsere hervorgehobene Körperklasse, für welche

gilt, ist nun

$$p(u, v) = u f(v)$$

$$\frac{\partial \bar{p}^*}{\partial T} = \frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T} f(v)$$

und da allgemein für die Körper entsprechend Nr. (17)

$$\frac{\partial^2 \bar{u}^*}{\partial v \partial T} = T \frac{\partial^2 \bar{p}^*}{\partial T^2}$$

gilt [man erhält dies durch Differentiation aus Nr. (17)], so gilt in unserem Falle

$$\frac{\partial^2 \bar{u}^*}{\partial v \partial T} = T \frac{\partial^2 \bar{u}^*}{\partial T^2} f(v).$$

Es ergibt sich daher

$$\frac{d\eta^*}{dv} = -T \frac{d\psi}{dT} \frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T} f(v).$$

12) Bei der Betrachtung im Text spielten die Körper, für welche

$$p(u, v) = u f(v)$$

gilt, eine ausgezeichnete Rolle. Man kann aber die Funktion  $\varphi(T)$  auch ermitteln, ohne eine Körperklasse zu bevorzugen. Betrachten wir zwei Körper, die miteinander im Wärmegleichgewicht stehen; der Zustand dieses Körperpaares sei dann durch die Angabe der Volumina  $v_1$  und  $v_2$  und die Gesamtenergie  $u$  bestimmt. Wir können nun einen adiabatischen Prozeß in reversibler Weise durchführen, indem wir  $v_1$  und  $v_2$  langsam ändern, während die beiden Körper thermisch

verbunden bleiben. Wir können so etwa  $v_2$  als Funktion von  $v_1$  eine beliebig geschlossene Kurve in reversibler Weise durchlaufen lassen und berechnen, wie sich entlang dieser Kurve die Gesamtenergie  $u$  ändert.

Geht man von einer Reihe solcher zusammengesetzten Körper mit normaler Energiestatistik aus und läßt dann  $v_2$  als Funktion von  $v_1$  eine geschlossene Kurve durchlaufen, so darf dabei der Energiemittelwert der Reihe nicht abgenommen haben, wenn der zweite Hauptsatz zu Recht besteht. Läßt man  $v_2$  als Funktion von  $v_1$  eine bestimmte geschlossene Kurve durchlaufen und bezeichnet man die Änderung des Energieinhaltes von einem Exemplar dabei mit  $\mathcal{A}(u)$ , so muß also

$$\int_0^{\infty} \mathcal{A}(u) W^*(u) du \geq 0 \quad (33)$$

sein. Führen wir für die adiabatische Veränderung bei festem  $v_2$  die Bezeichnung

$$\frac{du}{dv_1} = -P_1(v_1, v_2, u)$$

ein, und analog bei festem  $v_1$

$$\frac{du}{dv_2} = -P_2(v_1, v_2, u),$$

so gilt, wenn die Kurve innerhalb einer genügend engen Umgebung des Ausgangspunktes verläuft, je nach Umlaufssinn

$$\frac{\mathcal{A}}{f} = \frac{dP_1}{dv_2} - \frac{dP_2}{dv_1}$$

bzw.

$$\frac{\mathcal{A}}{f} = - \left( \frac{dP_1}{dv_2} - \frac{dP_2}{dv_1} \right).$$

Dabei bezeichnet  $f$  die umschlossene Fläche und es ist etwa  $\frac{dP_1}{dv_2}$  ausführlich geschrieben

$$\frac{dP_1}{dv_2} = \frac{\partial P_1}{\partial v_2} + \frac{\partial P_1}{\partial u} \left( \frac{du}{dv_2} \right)_{v_1 = \text{const}}$$

Da Nr. (33) sowohl für den einen als auch für den anderen Umlaufssinn gelten muß, so ist

$$\int_0^{\infty} \mathcal{A}(u) W^*(u) du = 0$$

oder, indem man

$$W^* = C(T) g(u) e^{\varphi(T) u}$$

berücksichtigt,

$$\int_0^{\infty} \mathcal{A}(u) g(u) e^{\varphi(T) u} du = 0,$$

und da dies für alle Werte  $T$  bzw.  $\varphi$  gelten muß, so gilt auch für alle  $u$

$$\mathcal{A} \equiv 0$$

und es ist also

$$\frac{dP_1}{dv_2} - \frac{dP_2}{dv_1} = 0. \quad (34)$$

[Man sieht, daß  $du = P_1 dv_1 + P_2 dv_2$  ein vollständiges Differential ist, d. h. es muß  $u$  eine Funktion von  $(v_1, v_2)$  sein.]

Es ist nun gemäß Nr. (15)

$$P_1(u) = \int_0^\infty p_1(u_1) V_{12}(u_1, u) du_1,$$

$$P_2(u) = \int_0^\infty p_2(u_2) V_{21}(u_2, u) du_2.$$

Machen wir nun von der Näherung auf S. 763 Gebrauch, so ergibt sich aus der Forderung, daß  $P_1$  und  $P_2$  Koeffizienten eines vollständigen Differentials seien [Gleichung (34)], nach einer einfachen Rechnung\*) für  $\psi$  wiederum die Differentialgleichung

$$T \frac{d\psi}{dT} - 2\psi = 0.$$

13) Es gilt einerseits die Identität

$$T \frac{\partial}{\partial T} \frac{\int_0^\infty p g e^{-\frac{u}{kT}} du}{\int_0^\infty g e^{-\frac{u}{kT}} du} = \frac{\int_0^\infty p g e^{-\frac{u}{kT}} du}{\int_0^\infty g e^{-\frac{u}{kT}} du} + k T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\int_0^\infty \frac{\partial}{\partial u} [p g] e^{-\frac{u}{kT}} du}{\int_0^\infty g e^{-\frac{u}{kT}} du}, \quad (35)$$

wovon man sich überzeugen kann, indem man auf der rechten Seite

$$\int_0^\infty \frac{\partial}{\partial u} [p g] e^{-\frac{u}{kT}} du = \frac{1}{kT} \int_0^\infty p g e^{-\frac{u}{kT}} du$$

substituiert (daß dies gestattet ist, zeigt man durch partielle Integration, wobei man  $[p g e^{-\frac{u}{kT}}]_0^\infty = 0$  berücksichtigt) und dann die Differentiation nach  $T$  ausführt. Ferner gilt die Identität

$$\frac{\partial}{\partial v} \frac{\int_0^\infty u g e^{-\frac{u}{kT}} du}{\int_0^\infty g e^{-\frac{u}{kT}} du} = k T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\int_0^\infty \frac{\partial g}{\partial v} e^{-\frac{u}{kT}} du}{\int_0^\infty g e^{-\frac{u}{kT}} du}, \quad (36)$$

indem man den Identitäten Nr. (35) und Nr. (36) entsprechend die Ausdrücke

$$T \frac{\partial}{\partial T} \frac{\int_0^\infty p g e^{-\frac{u}{kT}} du}{\int_0^\infty g e^{-\frac{u}{kT}} du} \quad \text{und} \quad \frac{\partial}{\partial v} \frac{\int_0^\infty u g e^{-\frac{u}{kT}} du}{\int_0^\infty g e^{-\frac{u}{kT}} du}$$

\*) Vgl. L. Szilard, Dissert. Berlin 1922.

in die Gleichung Nr. (24)

$$\frac{\int_0^{\infty} p g e^{-\frac{u}{kT}} du}{\int_0^{\infty} g e^{-\frac{u}{kT}} du} + \frac{\partial}{\partial v} \frac{\int_0^{\infty} u g e^{-\frac{u}{kT}} du}{\int_0^{\infty} g e^{-\frac{u}{kT}} du} = T \frac{\partial}{\partial T} \frac{\int_0^{\infty} p g e^{-\frac{u}{kT}} du}{\int_0^{\infty} g e^{-\frac{u}{kT}} du}$$

substituiert, erhält man

$$\frac{\partial}{\partial T} \frac{\int_0^{\infty} \left\{ \frac{\partial}{\partial u} [p g] - \frac{\partial}{\partial v} g \right\} e^{-\frac{u}{kT}} du}{\int_0^{\infty} g e^{-\frac{u}{kT}} du} = 0.$$

14) Führen wir die Bezeichnungen

$$\int_0^{\infty} W \log \frac{g}{W} du = J$$

und

$$\int_0^{\infty} W^* \log \frac{g}{W^*} du = J^*$$

ein, so ist

$$\frac{d}{dv} \left( k \int_0^{\infty} W^* \log \frac{g}{W^*} du - k \int_0^{\infty} W \log \frac{g}{W} du \right) = k \frac{dJ^*}{dv} - k \frac{dJ}{dv};$$

es ist nun

$$\frac{dJ}{dv} = \int_0^{\infty} \frac{\partial W}{\partial v} \log g du + \int_0^{\infty} \frac{W}{g} \frac{\partial g}{\partial v} du - \int_0^{\infty} \frac{\partial W}{\partial v} \log W du - \int_0^{\infty} \frac{\partial W}{\partial v} du$$

und indem man hier  $\frac{\partial W}{\partial v}$  aus der Differentialgleichung Nr. (14)

$$\frac{\partial W}{\partial v} = \frac{\partial}{\partial u} [p W]$$

und  $\frac{\partial g}{\partial v}$  aus der Differentialgleichung für thermodynamische Körper, vgl. Nr. (25),

$$\frac{\partial g}{\partial v} = \frac{\partial}{\partial u} [p g] + K g$$

substituiert und hierauf partiell integriert, findet man

$$\frac{dJ}{dv} = +K. \quad (37)$$

Es ist ferner

$$\frac{dJ^*}{dv} = \frac{\partial}{\partial v} J^* + \frac{dT}{dv} \frac{\partial}{\partial T} J^*. \quad (38)$$

für  $J^*$  findet man, indem man

$$W^* = C(T) g(u) e^{-\frac{u}{kT}}$$

setzt und ausintegriert,

$$J^* = -\log C(T) + \frac{\bar{u}^*}{kT},$$

dabei ist

$$C = \frac{1}{\int_0^\infty g e^{-\frac{u}{kT}} du}.$$

Es ist also

$$\frac{\partial}{\partial v} J^* = -\frac{\partial C}{C} + \frac{\partial \bar{u}^*}{kT}.$$

Für das erste Glied auf der rechten Seite findet man

$$-\frac{\partial C}{C} = C \int_0^\infty \frac{\partial g}{\partial v} e^{-\frac{u}{kT}} du,$$

und wenn man für  $\frac{\partial g}{\partial v}$  gemäß der Gleichung

$$\frac{\partial g}{\partial v} = \frac{\partial}{\partial u} [p g] + K g$$

substituiert und sodann partiell integriert

$$-\frac{\partial C}{C} = \frac{\bar{p}^*}{kT} + K$$

(dabei ist  $\bar{p}^*$  die Abkürzung für das Integral  $\int_0^\infty p C g e^{-\frac{u}{kT}} du$ ), so daß wir erhalten

$$\frac{\partial}{\partial v} J^* = \frac{\bar{p}^*}{kT} + K + \frac{\partial \bar{u}^*}{kT}. \quad (39)$$

Es ist ferner

$$\frac{\partial}{\partial T} J^* = -\frac{\partial C}{C} \frac{\partial T}{T} - \frac{\bar{u}^*}{kT^2} + \frac{\partial \bar{u}^*}{kT}$$

und da die Identität

$$\frac{\partial C}{C} \frac{\partial T}{T} = -\frac{\bar{u}^*}{kT^2}$$

gilt, so ist

$$\frac{\partial}{\partial T} J^* = \frac{\partial \bar{u}^*}{kT}. \quad (40)$$

Schließlich ergibt sich  $\frac{dT}{dv}$  aus der Bedingung

$$d\bar{u} = \frac{\partial \bar{u}^*}{\partial v} dv + \frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T} dT$$

zu

$$\frac{dT}{dv} = \frac{\frac{d\bar{u}}{dv} - \frac{\partial \bar{u}^*}{\partial v}}{\frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T}},$$

oder, indem wir hier

$$\frac{d\bar{u}}{dv} = - \int_0^{\infty} p(u) W(u) du = -\bar{p}$$

schreiben, erhalten wir

$$\frac{dT}{dv} = \frac{-\bar{p} - \frac{\partial \bar{u}^*}{\partial v}}{\frac{\partial \bar{u}^*}{\partial T}}. \quad (41)$$

Wir erhalten somit

$$\frac{dT}{dv} \cdot \frac{\partial}{\partial T} J^* = -\frac{\bar{p}}{kT} - \frac{\frac{\partial \bar{u}^*}{\partial v}}{kT} \quad (42)$$

und es ist also gemäß (39) und (42)

$$\frac{dJ^*}{dv} = \frac{\bar{p}^* - \bar{p}}{kT} + K \quad (43)$$

und somit

$$\frac{d}{dv} \left( k \int_0^{\infty} W^* \log \frac{g}{W^*} du - k \int_0^{\infty} W \log \frac{g}{W} du \right) = k \frac{dJ^*}{dv} - k \frac{dJ}{dv} = \frac{\bar{p}^* - \bar{p}}{T}.$$

Verlag von Julius Springer in Berlin W9

# Das Vorschriftenbuch des Verbandes Deutscher Elektrotechniker

Herausgegeben

durch das Generalsekretariat des V. D. E.  
**erschien soeben in zwölfter Auflage**  
nach dem Stande am 31. Dezember 1924

Umfang 663 Seiten

Gebunden 10,50 Goldmark

## Neu aufgenommen sind folgende Abschnitte:

Leitsätze für **Erdungen** und **Nullung** in **Niederspannungsanlagen**. —  
Leitsätze, betreffend **Anfressungsgefährdung** des **blanken Nulleiters**  
von Gleichstrom-Dreileiteranlagen. — Vorschriften für **Transformatoren-**  
und **Schalteröle**. — Regeln für die Bewertung und Prüfung von elek-  
trischen **Bahnmotoren** und sonstigen **Maschinen** und **Transformatoren**  
auf Triebfahrzeugen REB/1925. — Regeln für die Bewertung und Prüfung  
von **Handbohrmaschinen**. — Regeln für die Bewertung und Prüfung  
von **Hand-** und **Supportschleifmaschinen**. — Normen für **umhüllte**  
**Leitungen** in **Starkstromanlagen**. — Vorschriften, Regeln und Normen  
für plombierbare **Hauptleitungs-Abzweigkasten 500 V**. — Vorschriften,  
Regeln und Normen für **einpolige Drehschalter 6 A, 250 V**. — Vor-  
schriften, Regeln und Normen für ungeschützte **zweipolige Steck-**  
**dosen und Stecker 6 A, 250 V**. — Vorschriften, Regeln und Normen  
für ungeschützte **zweipolige Steckdosen und Stecker 10 A, 250 V**. —  
Leitsätze für den Bau von **Hochantennen** zum **Rundfunkempfang**. —  
Leitsätze für den Bau und die Prüfung von **Geräten** und **Einzelteilen**  
zum **Rundfunkempfang** (mit Ausschluß solcher Geräte, die in leitender  
Verbindung mit einem Starkstromnetz benutzt werden).

Verlag von Julius Springer in Berlin W 9

Soeben erschienen:

# Das Atom und die Bohrsche Theorie seines Baues

Gemeinverständlich dargestellt von

**H. A. Kramers** und **Helge Holst**

Dozent am Institut für theoretische  
Physik der Universität Kopenhagen

Bibliothekar an der Königl.  
Technischen Hochschule Kopenhagen

Deutsch von

**F. Arndt**

Professor an der Universität Breslau

199 Seiten mit 35 Abbildungen, 1 Bildnis und 1 farbigen Tafel  
7,50 Goldmark; gebunden 8,70 Goldmark.

## Inhaltsübersicht:

- Erstes Kapitel: Atome und Moleküle:** Die Atomtheorie und die Chemie. — Physikalische Molekulartheorien.
- Zweites Kapitel: Die Lichtwellen und das Spektrum:** Die Wellentheorie des Lichtes. — Die Auflösung des Lichtes in Farben. — Spektrallinien.
- Drittes Kapitel: Ionen und Elektronen:** Ältere elektrische Theorien und Gesetze. — Elektrolyse. — Erscheinungen in Entladungsröhren. — Die Natur der Elektrizität. — Die Lorentzsche Elektronentheorie. — Luftionisierung durch Strahlen. Radioaktivität.
- Viertes Kapitel: Das Atom als Planetensystem:** Einleitung. — Das Rutherford'sche Atommodell. — Kernladung, Atomnummer und Atomgewicht. — Der Bau der Atomkerne. — Grundstoffverwandlung und Gewinnung von Atomenergie.
- Fünftes Kapitel: Die Bohrsche Theorie des Wasserstoffspektrums:** Das Rutherford'sche Atom und die Elektrodynamik. — Die Quantentheorie. — Die Grundzüge der Bohrschen Theorie. — Ableitung der Rydberg'schen Konstanten. — Das Korrespondenzprinzip. — Das falsche Wasserstoffspektrum. — Einführung von mehr als einer Quantenzahl. — Einflüsse von magnetischen und elektrischen Feldern auf die Wasserstofflinien.
- Sechstes Kapitel: Die Wechselwirkung zwischen Licht und Stoff:** Einleitung. — Die Theorie der Lichtquanten. — Einsteins Theorie der Wärmestrahlung. — Bohrs neue Auffassung der Grundpostulate.
- Siebentes Kapitel: Verschiedene Anwendungen der Bohrschen Atomtheorie:** Einleitung. — Verschiedene Emissionsspektren. — Elektronenstöße. — Absorption.
- Achtes Kapitel: Der Atombau und die chemischen Eigenschaften der Stoffe:** Die Vereinigung von Atomen zu Molekülen. — Das periodische System der Elemente.
- Anhang. I.** Erklärung der Symbole, die im Buche mehrfach vorkommen, und Angabe der Zahlenwerte wichtiger physikalischer Konstanten. — **II.** Die einfachsten Rechnungen der Bohrschen Theorie des Wasserstoffatoms. Sachverzeichnis.