

wir als resultierende Kraft

$$\begin{aligned}
 P &= - \int 2 p_{+0} dF = - i \frac{4 R V \omega Q_0}{\pi} e^{i(\omega t - 2 \kappa^3 / 9 \pi)} \\
 &\quad \cdot \int_0^R 2 r \pi \sqrt{1 - r^2 / R^2} dr \\
 &= - i 8 Q_0 \omega V e^{i(\omega t - 2 \kappa^3 / 9 \pi)} \int_0^R r \sqrt{R^2 - r^2} dr \\
 &= - i 8 Q_0 \omega V e^{i(\omega t - 2 \kappa^3 / 9 \pi)} R^3 / 3 \\
 &= - i \frac{8 R^3 Q_0}{3} \omega V e^{i(\omega t - 2 \kappa^3 / 9 \pi)}.
 \end{aligned}$$

Ist V reell, so wird die von der Platte geleistete mechanische Arbeit

$$\begin{aligned}
 A &= - \int_0^t \operatorname{Re}(P) \operatorname{Re}(V e^{i \omega t}) dt \\
 &= - \frac{8 R^3 Q_0}{3} \omega V^2 \int_0^t \sin(\omega t - 2 \kappa^3 / 9 \pi) \cos \omega t dt \\
 &= - \frac{4 R^3 Q_0}{3} \omega V^2 \int_0^t [\sin(2 \omega t - 2 \kappa^3 / 9 \pi) \\
 &\quad + \sin(-2 \kappa^3 / 9 \pi)] dt.
 \end{aligned}$$

Das erste Glied des letzten Integrals ergibt als Zeitmittel der geleisteten Arbeit Null, das zweite dagegen zeigt als Zeitmittel der abgestrahlten Leistung, indem wir entsprechend unserer Näherung den Sinus wieder durch sein Argument ersetzen,

$$W = \frac{4 R^3 Q_0}{3} \omega \frac{2 \kappa^3}{9 \pi} V^2 = \frac{8 R^6 Q_0 \omega^4 V^2}{27 \pi c^3}.$$

Dabei ist $\kappa = k' / 2$ gemäß (9) durch $R \omega / c$ ersetzt worden.

Das berechnete α liefert, in (36a) eingesetzt, eine Integraldarstellung von ψ im Medium, welche für großes q' besonders einfach wird und auch für Punkte auf der x -Achse. In der Nähe der Platte wird man sonst zur Berechnung des Schallfeldes zweckmäßig auf die unter (32) eingeführten Potenzreihen $P_1(z)$ und $P_2(z)$ mit den jetzt bestimmten Absolutgliedern $a_0 = R V \sqrt{2} e^{i \kappa}$ und

$$b_0 = e^{i \kappa} \alpha = - \frac{2 R V e^{i \kappa}}{\pi + \frac{2 \kappa^3}{9} i} \text{ sowie } \lambda = 2 + \kappa^2 \text{ zurück-}$$

greifen. Jedoch würden diese Entwicklungen über das Ziel der vorliegenden Arbeit hinausgehen und übrigens kaum merkliche Abweichungen von (25) ergeben.

Zur Statistik klassischer Gesamtheiten¹

Von ARNULF SCHLÜTER*

(Z. Naturforschg. 3 a, 350—360 [1948]; eingegangen am 8. Dezember 1947)

Es wird zunächst das Phasenvolumen einer Gesamtheit als das von der Energiefläche im Phasenraum eingeschlossene Volumen und die Phasendichte als dessen Ableitung nach der Energie definiert. Auf Grund der Ergodenhypothese kann dann die Phasendichte der Gesamtheit als das Faltungsprodukt der Phasendichten der Einzelteilchen gewonnen werden, und diese können wieder, wenn die Energie der Teilchen separierbar ist, als Faltungsprodukte der den Energieanteilen zuzuordnenden „Phasendichten“ dargestellt werden.

Für bestimmte, besonders wichtige Teilchensorten lassen sich diese Faltungen explizit durchführen. Für diese werden einige Verteilungsprobleme durchgerechnet; insbesondere wird die exakte Gültigkeit des Äquipartitionstheorems nachgewiesen. Daraus und aus der isotropen Invarianz des Phasenvolumens folgt, daß die thermodynamischen Differentialgleichungen streng erfüllt werden, wenn die Entropie proportional dem Phasenvolumen und die Temperatur proportional zu dessen logarithmischer Ableitung gesetzt werden. Das gilt auch für Gesamtheiten aus beliebig wenigen Teilchen.

Der Phasenraum

Es sei ein System betrachtet, das den Gesetzen der *klassischen Mechanik* genügt; dabei stellen wir uns vor, daß dieses System aus vielen einzel-

* Bonn, jetzt Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen.

nen Teilchen besteht, ohne jedoch vorläufig von dieser Vorstellung Gebrauch zu machen. Der Zustand („Mikrozustand“) des Systems wird dann in jedem Augenblick durch die Angabe von so

¹ Die vorliegende Untersuchung stellt den ersten Teil der Bonner Diss. des Verf. dar.



vielen generalisierten Koordinaten Q , wie die Zahl der Freiheitsgrade beträgt, und den zu diesen kanonisch konjugierten Impulsen P beschrieben². Die Impulse und Koordinaten seien dabei als kartesische Koordinaten in einem symbolischen polydimensionalen „Phasen“-Raume (Ehrenfests Γ -Phasenraum) gedeutet.

Es sollen nun nur solche Systeme untersucht werden, die im Laufe der Zeit nicht vollkommen auseinanderlaufen. Das erreicht man sicher, wenn man verlangt, daß das Integral

$$J(E_0) = \int \dots \int_{E(P, Q) < E_0} dP dQ$$

existiere [P, Q statt aller Koordinaten im Phasenraum, $E(P, Q)$ = Gesamtenergie als Ortsfunktion im Phasenraum].

$J(E_0)$ mißt das Volumen des Teils des Phasenraums, den das System mit irgendeiner Energie kleiner als E_0 erreichen kann, und heißt das *Phasenvolumen*. $J(E_0)$ ist kanonisch invariant, d. h. von der Wahl der generalisierten Koordinaten unabhängig.

Das betrachtete mechanische System heiße eine *ergodische Gesamtheit*, wenn bei konstanter Gesamtenergie der zeitliche Mittelwert einer beliebigen, von den P, Q stetig, aber nicht explizit von der Zeit abhängigen Funktion über hinreichend lange Zeiträume stets dem Mittel dieser Funktion über die Schale konstanter Energie im Phasenraum gleich ist, in dem Sinne, daß

$$\begin{aligned} \overline{F(P, Q)} &\equiv \lim_{t_1 \rightarrow \infty} \frac{\int_{t_0}^{t_1} F(P(t), Q(t)) dt}{t_1 - t_0} \\ &= \frac{\int \dots \int_{E_0 < E(P, Q) < E_0 + dE_0} F(P, Q) dP dQ}{\int \dots \int_{E_0 < E(P, Q) < E_0 + dE_0} dP dQ}; \end{aligned} \quad (1)$$

für den letzten Quotienten kann auch geschrieben werden:

$$\begin{aligned} \overline{F(P, Q)} &= \frac{dE_0}{dE_0} \frac{\iint_{E(P, Q) < E_0} F(P, Q) dP dQ}{\frac{dE_0}{dE_0} J(E_0)} \\ &= \frac{1}{G(E_0)} \frac{d}{dE_0} \iint_{E < E_0} F dP dQ, \end{aligned} \quad (1a)$$

wenn die Ableitung des Phasenvolumens nach der Energie mit $G(E)$ abgekürzt wird; wir werden sie die *Phasendichte* der betrachteten Gesamtheit nennen.

Die Zulässigkeit dieser Mittelbildung entspricht der Quasiergodenhypothese in der Formulierung von Ehrenfest. Es wäre schon hinreichend, wenn die Vertauschbarkeit der Mittelbildungen nur für „fast alle“ Anfangsbedingungen gefordert würde, d. h. wenn für eine Mannigfaltigkeit von Anfangsbedingungen niedrigerer Dimensionszahl ein anderes Verhalten zugelassen würde (z. B. für durch zufällige Entartungen entstehende einfach-periodische Bewegungen); es würden dann auch die weiteren Folgerungen nur „fast immer“ gelten.

In der so definierten ergodischen Gesamtheit ist *das Zeitmittel irgendeiner Funktion des Mikrozustandes stets eine eindeutige Funktion der Energie* der Gesamtheit; das trifft aber ohne weiteres z. B. für den Drehimpuls nicht zu, und das heißt, daß die Ergodenhypothese, selbst in unserer vorsichtigen Formulierung, sicher nicht streng gültig ist. Es sei jedoch hier auf diese Problematik nicht weiter eingegangen, sondern die Gültigkeit von (1) sei einfach postuliert.

Wenn eine Gesamtheit aus mehreren Teilen besteht, die in dem Sinne fast immer voneinander unabhängig sind, daß die Gesamtenergie der Gesamtheit in jedem Augenblick als die Summe der Energien der einzelnen Teile dargestellt werden kann und daß die Zeit, in der die Teile miteinander merklich wechselwirken (Stöße!), vernachlässigt werden kann, dann mögen diese Teile die *Teilmengen* dieser Gesamtheit heißen.

Der Zustand einer Teilmenge werde wieder durch einen Punkt in ihrem Phasenraume beschrieben. Sie besitzt in jedem Augenblick eine bestimmte Energie und damit ein bestimmtes Phasenvolumen und eine bestimmte Phasendichte.

Es sei nun eine Teilung der Gesamtheit in zwei Teilmengen (I und II) betrachtet. Es ist gefragt nach der mittleren relativen Zeitdauer, in der die Teilmenge I eine Energie zwischen E_{I0} und $E + dE_0$ besitzt³. Nach der Ergodenhypothese kann statt dieses Zeitmittels das entsprechende

² Wir werden konsequent alle auf Gesamtheiten bezüglichen Größen mit großen Buchstaben bezeichnen.

³ Alle auf Teilmengen bezüglichen Größen sollen durch große Buchstaben mit römischen Ziffern als Indices bezeichnet werden.

Mittel im Phasenraum berechnet werden:

$$W_I(E_{I0}) dE = \frac{\iint_{E_{I0} < E_I(P_I, Q_I) < E_{I0} + dE} dP_I dQ_I \cdot \iint_{E_{II0} < E_{II}(P_{II}, Q_{II}) < E_{II0} + dE} dP_{II} dQ_{II}}{\iint_{E_{I0} + E_{II0} < E_I(P_I, Q_I) + E_{II}(P_{II}, Q_{II}) < E_{I0} + E_{II0} + dE} dP dQ},$$

wobei der Zähler dadurch entsteht, daß, solange die Teilmenge I die Energie E_I hat, die komplementäre Menge II die Energie E_{II} besitzen muß, mit $E_I + E_{II} = E = \text{konst.}$

Man kann hier nun wieder die Phasendichten einführen und erhält (unter Fortlassung des Index 0):

$$W_I(E_I) = \frac{G_I(E_I) G_{II}(E_{II})}{G(E_I + E_{II})} \quad (2)$$

$$= \frac{G_I(E_I) G_{II}(E - E_I)}{G(E)}.$$

Die Funktion $W_I(E_I)$ heißt die „Energieverteilungsfunktion“ (der Teilmenge I); mit ihrer Hilfe kann der Mittelwert einer Funktion der Energie der Teilmenge I sofort angegeben werden:

$$\overline{F_I(E_I)} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} F_I(E_I) W_I(E_I) dE_I}{\int_{-\infty}^{+\infty} F_I(E_I) G_I(E_I) G_{II}(E - E_I) dE_I} \quad (3)$$

$$= \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} F_I(E_I) G_I(E_I) G_{II}(E - E_I) dE_I}{G(E)}.$$

Der Mittelwert ist (durch W_I) eine Funktion der Gesamtenergie E .

Die Faltungsmethode

Nach der Definition der Energieverteilungsfunktion muß ihr Integral, erstreckt über alle möglichen Energien, Eins ergeben:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} W_I(E_I) dE_I = 1,$$

$$\text{d.h.: } \int_{-\infty}^{+\infty} G_I(E_I) G_{II}(E - E_I) dE_I = G(E). \quad (4)$$

Gl. (4) besagt nun, daß die Phasendichte der Gesamtheit — $G(E)$ — durch Integration des Produktes der zusammengehörigen Phasendichten der Teilmengen über die Energie gewonnen werden kann. Das kann als direkte Folge der Ergoden-

hypothese angesehen werden, durch die ja die Gleichwahrscheinlichkeit gleich groß, mit der Energiebedingung verträglicher Gebiete im Phasenraum postuliert wird.

Ein Integral der Form (4) wird als *Faltungsintegral* bezeichnet und symbolisch mit einem Stern geschrieben.

$$G_I(E) * G_{II}(E) \equiv \int_{-\infty}^{+\infty} G_I(E_I) G_{II}(E - E_I) dE_I$$

$$= \int_{-\infty}^{+\infty} G_I(E - E_{II}) G_{II}(E_{II}) dE_{II} = G_{II}(E) * G_I(E).$$

(4a)

Die an ein Produkt („Faltungsprodukt“) erinnernde Schreibweise ist gerechtfertigt, da die Bildung kommutativ und als lineare Operation distributiv gegenüber der Addition ist. Man kann zeigen⁴, daß die mehrfach angewendete Operation auch assoziativ ist:

$$(G_I * G_{II}) * G_{III} = G_I * (G_{II} * G_{III}).$$

Die Gl. (4) gilt insbesondere auch, wenn man eine Gesamtheit betrachtet, die nur aus zwei einzelnen Teilchen mit den Phasendichten $g_1(u)$ und $g_2(u)$ ⁵ besteht, die voneinander fast immer unabhängig sind (in dem oben für Teilmengen definierten Sinne):

$$G(E) = \int_{-\infty}^{+\infty} g_1(u) g_2(E - u) du = g_1(E) * g_2(E).$$

Besteht die Gesamtheit in entsprechender Weise aus 3 Teilchen, so können 2 Teilchen zusammen als eine Teilmenge der Gesamtheit angesehen werden, deren Phasendichte durch Faltung der Phasendichten der beiden Teilchen entsteht; die noch-

⁴ Am einfachsten so: die Laplace-Transformierte eines Faltungsproduktes ist gleich dem gewöhnlichen Produkt der Laplace-Transformierten der einzelnen „Faktoren“. Vgl. dazu G. Doetsch: Theorie und Anwendung der Laplace-Transformation, Berlin 1937, S. 155 ff.

⁵ Zur Bezeichnung von Größen, die sich auf einzelne Teilchen beziehen, werden stets kleine Buchstaben benutzt werden, gegebenenfalls mit arabischen Indices. Statt e soll jedoch u geschrieben werden.

malige Faltung mit der Phasendichte des dritten Teilchens ergibt dann die Phasendichte der Gesamtheit. Wegen des assoziativen Gesetzes der Faltungen ist das Ergebnis von der hilfswweisen Bildung der Teilmenge unabhängig, wie das nach dem physikalischen Sinn ja auch gefordert werden muß,

$$G(E) = g_1(E) * g_2(E) * g_3(E).$$

So kann natürlich für weitere Teilchen fortgefahren werden, so daß als Phasendichte $G(E)$ einer ergodischen Gesamtheit aus N voneinander fast immer unabhängigen Teilchen [mit den Phasendichten $g_i(u)$] folgt:

$$G(E) = g_1(E) * \dots * g_i(E) * \dots * g_N(E),$$

wofür kurz geschrieben werden soll:

$$G(E) = \prod_i^* g_i(E); \quad i = 1, \dots, N.^6 \quad (5)$$

Die Voraussetzungen der Gültigkeit der Gl. (5) sind der ergodische Charakter der Gesamtheit und die Separierbarkeit der Gesamtenergie in Energien, die nur von den Lage- und Impulskoordinaten je eines Teilchens abhängen. Existieren Energien — z. B. infolge Coulombscher oder van der Waalsscher Kräfte zwischen den Teilchen —, die nicht von dem Zustand einzelner Teilchen allein abhängen, so besteht diese Möglichkeit nicht mehr. Es sollen im folgenden jedoch nur Gesamtheiten betrachtet werden, die aus voneinander (fast immer) unabhängigen Teilchen bestehen, so daß das Faltungsverfahren anwendbar ist⁷.

Häufig tritt nun der Fall ein, daß auch die Energie eines einzelnen Teilchens in *Teilenergien* separiert werden kann, die nur von je einer Lage- oder Impulskoordinate abhängen. Wenn die Energie eines Teilchens vollständig separierbar ist, kann also geschrieben werden:

$$u(p, q) = \sum_k v_k(q_k) + t_k(p_k); \quad k = 1, \dots, f^8$$

⁶ Der Index i soll stets über alle Teilchen einer Gesamtheit laufen.

⁷ Über die Zahl der Teilchen soll nur vorausgesetzt werden, daß eine Gesamtheit mindestens ein Teilchen enthält, ebenso eine Teilmenge; wenn also von einer Teilung einer Gesamtheit in zwei Teilmengen die Rede ist, muß die Gesamtheit mindestens zwei Teilchen enthalten, damit keine Teilmenge leer ist.

(v_k = Komponenten der potentiellen Energie; t_k = Komponenten der kinetischen Energie; f = Zahl der Freiheitsgrade).

Es kann dann jedem Energieanteil wieder ein „Phasenvolumen“ und eine „Phasendichte“ zugeordnet werden und aus den einzelnen „Phasendichten“ wieder die Phasendichte des ganzen Teilchens aufgebaut werden.

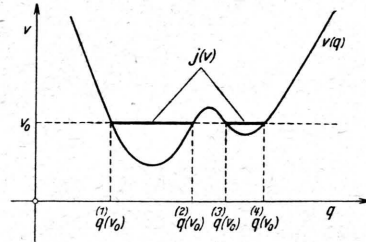


Abb. 1. „Phasenvolumen“ zu einem Energieanteil.
(Der Index k ist überall weggelassen.)

Die Bedeutung dieser Möglichkeit liegt darin, daß die „Phasenvolumen“ $j_k(v_k)$ bzw. $j_k(t_k)$ leicht gewonnen werden können, wenn die Energiefunktionen $v_k(q_k)$ bzw. $t_k(p_k)$ bekannt sind. Das „Phasenvolumen“ $j_k(v_{k0})$ z. B. mißt die Länge der Stücke von q_k , zu denen ein $v_k(q_k) < v_{k0}$ gehört (vgl. Abb. 1). Es ist also einfach

$$j_k(v_{k0}) = \left(q_k^{(2)}(v_{k0}) - q_k^{(1)}(v_{k0}) \right) + \left(q_k^{(4)}(v_{k0}) - q_k^{(3)}(v_{k0}) \right) + \dots, \quad (6)$$

wenn die $q_k(v_{k0})$ die der Größe nach geordneten Wurzeln der Gleichung

$$v_k(q_k) = v_{k0}$$

darstellen. In allen interessierenden Fällen hat diese Gleichung unterhalb einer Mindestenergie keine und darüber genau zwei Wurzeln. (Abb. 1 stellt also einen allgemeineren Fall dar, der aber keine besonderen Schwierigkeiten macht.)

Durch Differentiation nach der Energie ergibt sich die „Phasendichte“ und durch Faltung aller „Phasendichten“ (einschließlich der zu den kinetischen Energieanteilen gehörenden, die entsprechend dargestellt werden können) erhält man die Phasendichte des ganzen Teilchens.

⁸ Der Index k soll stets über die Freiheitsgrade eines einzelnen Teilchens laufen.

$$g(u) = \prod_{k=1}^{*f} \left[\left(\frac{dq_k^{(2)}(u)}{du} - \frac{dq_k^{(1)}(u)}{du} \right) * \left(\frac{dp_k^{(2)}(u)}{du} - \frac{dp_k^{(1)}(u)}{du} \right) \right], \quad (7)$$

oder anders geschrieben:

$$g(u) = \prod_{k=1}^{*f} \left[\left(\frac{1}{\left(\frac{\partial u}{\partial q_k} \right)_{(2)}} - \frac{1}{\left(\frac{\partial u}{\partial q_k} \right)_{(1)}} \right) * \left(\frac{1}{\left(\frac{\partial u}{\partial p_k} \right)_{(2)}} - \frac{1}{\left(\frac{\partial u}{\partial p_k} \right)_{(1)}} \right) \right]; \quad \begin{array}{l} (1) \rightarrow q_k = q_k^{(1)}(u) \\ p_k = p_k^{(1)}(u) \\ (2) \rightarrow \text{entsprechend.} \end{array} \quad (7a)$$

Bei diesen Gleichungen ist besonders zu beachten, daß bei der symbolischen Schreibung des Faltungsproduktes als Argument nicht die Integrationsveränderliche, sondern die Resultatveränderliche angegeben wird, die Parameter des Integrales ist [vgl. Gl'n. (4a) und (5)].

„Klassische“ Teilchen

Die einzelnen Energieanteile von Teilchen mit separierbarer Energie hängen bei vielen Modellen in ähnlicher Weise von der zugehörigen Koordinate ab. So ist die kinetische Energie stets eine homogene quadratische Funktion der Impulse⁹, sie kann also als Summe von Anteilen dargestellt werden, die den Quadraten der Impulskomponenten proportional sind. Ebenso ist die potentielle Energie des linearen harmonischen Oszillators eine quadratische Funktion der Lagekoordinate, während die potentielle Energie in einem homogenen Schwerfeld von einer unteren Grenze (nämlich dem Boden des Gefäßes) an, an der sie gleich Null gesetzt werden darf, proportional zu einer Lagekoordinate ist. Die Energiefunktion eines Freiheitsgrades kann in diesen und noch wesentlich allgemeineren Fällen durch geeignete Wahl der Konstanten a_k und c_k auf eine der beiden Formen gebracht werden:

$$v_k(q_k) = \left(2 \frac{\Gamma(a_k + 1)}{c_k} q_k \right)^{\frac{1}{a_k}} \quad \text{für } q_k \geq 0; \quad (8a) \\ \frac{1}{a_k} \text{ geradzahlig} > 0$$

oder

$$v_k(q_k) = \left\{ \left(\frac{\Gamma(a_k + 1)}{c_k} q_k \right)^{\frac{1}{a_k}} \quad \text{für } q_k \geq 0 \right. \\ \left. \infty \quad \text{für } q_k < 0 \right\}; \quad \frac{1}{a_k} \text{ beliebig} > 0, \quad (8b)$$

wobei alle $a_k, c_k > 0$ und Γ die Gammafunktion darstellt. Für die kinetische Energie genügt die (8a) entsprechende speziellere Form:

$$t_k(p_k) = \frac{\pi}{c_k'^{1/2}} p_k^2; \quad k = 1, \dots, f, \quad c_k' > 0. \quad (9)$$

Die Anwendung der Gl. (6) ergibt sofort das „Phasenvolumen“, und zwar für (8a) und (8b) übereinstimmend:

$$j_k(v_k) = \frac{c_k}{\Gamma(a_k + 1)} v_k^{a_k}; \quad a_k, c_k > 0 \quad (10)$$

und entsprechend für die kinetischen Anteile (9):

$$j_k'(t_k) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} c_k' t_k^{\frac{1}{2}}; \quad c_k' > 0; \quad (11) \\ k = 1, \dots, f; \quad \Gamma\left(\frac{3}{2}\right) = \frac{1}{2} \sqrt{\pi}!$$

Hierbei, wie auch im folgenden, bedeutet die vorgesetzte Null (0), daß für negative Argumente der Funktionsverlauf durch Null ersetzt werden soll:

$${}_0f(x) = \begin{cases} f(x) & \text{für } x \geq 0 \\ 0 & \text{für } x < 0 \end{cases}.$$

Durch Differentiation der „Phasenvolumen“ erhält man die zugehörigen „Phasendichten“

$$g_k(v_k) = \frac{c_k}{\Gamma(a_k)} v_k^{a_k-1}; \quad a_k, c_k, c_k' > 0, \quad (10a)$$

$$g_k'(t_k) = \frac{c_k'}{\sqrt{\pi}} t_k^{-1/2}; \quad \Gamma\left(\frac{1}{2}\right) = \sqrt{\pi}! \quad (11a)$$

Bei dieser Form der einzelnen „Phasendichten“ können die Faltungen zum Aufbau der Phasendichte des ganzen Teilchens ausgeführt werden

⁹ Bei nichtrelativistischer klassischer Behandlung, wie sie hier allein durchgeführt werden soll.

mit Hilfe des Faltungssatzes¹⁰:

$$\frac{c_1}{\Gamma(a_1)} {}_0u^{a_1-1} * \frac{c_2}{\Gamma(a_2)} {}_0u^{a_2-1} \quad (12)$$

$$= \frac{c_1 c_2}{\Gamma(a_1 + a_2)} {}_0u^{a_1+a_2-1}.$$

Das Faltungsprodukt „einseitiger“ Potenzen ist also wieder ein solches, dessen analytische Gestalt bei unserer Definition der Konstanten in sehr einfacher Weise von den Parametern der „Faktoren“ abhängt.

Für die Termdichte eines ganzen derartigen Teilchens erhält man damit:

$$g(u) = \frac{c}{\Gamma(a)} {}_0u^{a-1} \quad (13)$$

mit

$$c = \prod_{k=1}^f c_k c'_k; \quad a = \sum_{k=1}^f a_k + \frac{f}{2}$$

(f = Zahl der Freiheitsgrade im Sinne der Mechanik!)

und durch Integration über die Energie sein Phasenvolumen:

$$j(u) = \frac{c}{\Gamma(a+1)} {}_0u^a. \quad (13a)$$

Die Form (13) bzw. (13a) bleibt auch erhalten, wenn einige oder alle Lagekoordinaten keinen Beitrag zur potentiellen Energie bringen, sondern von ihnen lediglich eine Begrenzung des dem Teilchen zugänglichen Gebietes abhängt; die Größe dieses Gebietes tritt als Faktor in der Phasendichte und im Phasenvolumen auf, entspricht also dem Produkt der c_k für die betreffenden Freiheitsgrade, während für die zugehörigen a_k Null gesetzt werden muß.

Teilchen mit der Phasendichte und dem Phasenvolumen der Gln. (13) bzw. (13a) werden hier im folgenden „klassische Teilchen“ genannt¹¹. Die Anführungsstriche („klassisch“) werden wir mitführen, weil die Anwendbarkeit der klassischen

¹⁰ Dieser Satz ist durch explizites Integrieren leicht zu verifizieren, da alle Integrale elementar auswertbar sind. Besonders elegant ist er jedoch mit Hilfe der Laplace-Transformation zu beweisen, da

$$L\left\{\frac{c}{\Gamma(a)} {}_0u^{a-1}\right\} = \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-u\beta} \cdot \frac{c}{\Gamma(a)} {}_0u^{a-1} du = c \beta^{-a},$$

und die Transformation des Satzes (12) einfach besagt:

$$c_1 \beta^{-a_1} c_2 \beta^{-a_2} = c_1 c_2 \beta^{-(a_1+a_2)}.$$

Mechanik zur Geltung von (13) und (13a) noch nicht hinreicht; wir werden allerdings zeigen, daß die meisten (im gewöhnlichen Sinne) klassischen Modelle tatsächlich diesem Typus entsprechen und daß die „klassische“ Form von Phasenvolumen und -dichte für den Äquipartitionssatz der Energie notwendig¹² und hinreichend ist.

Der Exponent der Energie in der Phasenvolumenfunktion a soll die „Kennzahl“ des betreffenden Teilchens genannt werden, da diese Kennzahl für das statistische Verhalten des Teilchens ausschlaggebend ist. Nach Gl. (13) ist sie gleich der Summe aus einem Anteil der potentiellen Energie plus der halben Zahl der Freiheitsgrade (im Sinne der Mechanik) des Teilchens.

Beispiele „klassischer“ Teilchen

Ideales Gas. In einem idealen Gase ohne „innere“ Freiheitsgrade hängt die Energie jedes Teilchens nur von seinem Impuls ab:

$$u = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2).$$

Das entspricht der „klassischen“ Form (9), wenn man

$$c_x' = c_y' = c_z' = \sqrt{2m\pi} \quad \text{setzt.}$$

Die Lagekoordinaten liefern einfach das Volumen V , das dem Gase zur Verfügung steht, als Faktor, so daß man insgesamt als Phasendichte und -volumen eines idealen Gases erhält:

$$g(u) = 2\pi (2m)^{3/2} V {}_0u^{1/2}. \quad (14)$$

$$j(u) = \frac{4}{3}\pi (2m)^{3/2} V {}_0u^{3/2}. \quad (14a)$$

Sedimentationsgleichgewicht. Befindet sich das ideale Gas in einem homogenen Schwerfeld, so beträgt die Energie eines Teilchens:

$$u = \frac{1}{2m} (p_x^2 + p_y^2 + p_z^2) + m\gamma z$$

(γ = Beschleunigung des freien Falls, z = Höhe, nach oben positiv gerechnet).

Hat das Gefäß in der Höhe $z = 0$ einen Boden und darüber bis ins Unendliche den konstanten Querschnitt Q , so hat der z -Anteil der potentiellen Energie die Form (8b) mit

$$a_z = 1; \quad c_z = \frac{1}{m\gamma},$$

¹¹ Ohne Annahmen über die Separierbarkeit der Energie der Teilchen zu machen.

¹² S. die Diss. Abschn. B § 12 (vgl. Anm. 1).

während die horizontalen Koordinaten nur den Querschnitt Q als Faktor bringen. Damit ergeben sich Phasendichte und -volumen:

$$g(u) = \frac{8}{3} \pi (2m)^{1/2} \gamma^{-1} Q_0 u^{3/2}, \quad (15)$$

$$j(u) = \frac{16}{15} \pi (2m)^{1/2} \gamma^{-1} Q_0 u^{5/2}. \quad (15a)$$

Die potentielle Energie bewirkt also eine Erhöhung der Kennzahl a des Teilchens von $3/2$ auf $5/2$.

Auch der allgemeinere Fall, daß der Querschnitt des Gefäßes in der Form

$$Q(z) = {}_0z^b; \quad b \geq 0$$

(b nicht notwendig ganzzahlig) von der Höhe z abhängt, führt auf die „klassische“ Phasendichte für das Teilchen; für die Kennzahl a ergibt sich hierbei¹³

$$a = \frac{5}{2} + b.$$

Linearer harmonischer Oszillator. Die Energie des eindimensionalen harmonischen Oszillators ist

$$u = \frac{1}{2m} p^2 + \frac{1}{2} \alpha^2 q^2,$$

wenn für die elastische Konstante α^2 gesetzt wird. Die Abhängigkeit der Energie von Impuls und Ort ist von derselben Art und ergibt die Phasendichte

$$g(u) = 2\pi \alpha^{-1} \sqrt{m} {}_0u^0 \quad \left({}_0u^0 = \begin{cases} 1 & \text{für } u \geq 0 \\ 0 & \text{für } u < 0 \end{cases} \right) \quad (16)$$

und das entsprechende Phasenvolumen:

$$j(u) = 2\pi \alpha^{-1} \sqrt{m} {}_0u. \quad (16a)$$

Statistik „klassischer“ Gesamtheiten

Besteht eine Gesamtheit aus lauter „klassischen“ Teilchen — wir wollen sie dann eine „klassische Gesamtheit“ nennen —, so kann ihre Phasendichte durch wiederholte Anwendung des Faltungssatzes (12) berechnet werden. Die Phasendichte der Gesamtheit hat dann genau wieder die „klassische“ Form:

$$G(E) = \frac{C}{\Gamma(A)} {}_0E^{A-1}; \quad A, C > 0 \quad (13')$$

$$C = \prod_i c_i; \quad A = \sum_i a_i; \quad i = 1, \dots, N; \quad N \geq 1.$$

Für das Phasenvolumen folgt entsprechend:

$$J(E) = \frac{C}{\Gamma(A+1)} {}_0E^A. \quad (13'a)$$

Diese bequeme analytische Gestalt von Phasenvolumen und -dichte gestattet die explizite Berechnung verschiedener Verteilungsprobleme. Es werde z. B. nach der *Verteilungsfunktion* für die Energie eines Teilchens mit der Phasendichte

$$g(u) = \frac{c}{\Gamma(a)} {}_0u^{a-1}$$

in einer solchen „klassischen“ Gesamtheit gefragt. Gl. (2) ergibt dafür nach entsprechender Änderung der Bezeichnungsweise:

$$w(u) = g(u) \frac{G_R(E-u)}{G(E)},$$

wenn G_R die Phasendichte der Restmenge aus allen Teilchen ohne das herausgegriffene bezeichnet. In dieser Formel bedeutet $g(u)$ die a-priori-Verteilung, während der Quotient den Einfluß der übrigen Teilchen auf die Energieverteilung darstellt. Die Einsetzung der „klassischen“ Ausdrücke ergibt:

$$w(u) = \frac{c}{\Gamma(a)} u^{a-1} \cdot \frac{\Gamma(A)(E-u)^{A-a-1}}{\Gamma(A-a)cE^{A-1}}; \quad 0 \leq u \leq E. \quad (17)$$

Wenn die Gesamtheit aus sehr vielen („unendlich“ vielen) Teilchen besteht und die mittlere Energie pro Teilchen endlich ist, d. h. wenn A und E gleichmäßig gegen unendlich gehen, nähert sich diese Verteilungsfunktion asymptotisch dem Ausdruck

$$\lim_{A, E \rightarrow \infty} w(u) = \frac{c}{\Gamma(a)} u^{a-1} \frac{e^{-u \frac{A}{E}}}{c(E/A)^a}; \quad u \geq 0.$$

Das ist aber die Maxwell-Boltzmannsche Verteilungsfunktion, wenn man $E/A = kT$ setzen darf, was wir im folgenden rechtfertigen werden.

Die Abweichung der exakten Verteilung (17) von der Boltzmann-Verteilung trägt der einleuch-

¹³ Die gelegentlich benutzte Bezeichnung von $2a$ als „Zahl der statistischen Freiheitsgrade“ dürfte damit ad absurdum geführt sein. Sie war entstanden aus dem Zusammenhang $2a = f + 2\sum a_k$ (Gl. 13), wobei man dann $2\sum a_k$ als die „Zahl der Freiheitsgrade der potentiellen Energie“ bezeichnete.

tenden Tatsache Rechnung, daß kein Teilchen eine größere Energie besitzen kann als die Gesamtenergie der Gesamtheit [$w(u) \rightarrow 0$ für $u \rightarrow E$].

Die mittlere Energie des herausgegriffenen Teilchens erhält man durch die elementar ausführbare Integration¹⁴

$$\bar{u} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} u w(u) du}{\int_{-\infty}^{+\infty} w(u) du} = \frac{\int_0^E u w(u) du}{\int_0^E w(u) du} \quad \text{zu}$$

$$\bar{u} = \frac{a}{A} E; \quad \frac{\bar{u}}{a} = \frac{E}{A} \left(= \frac{J(E)}{G(E)} (13, 13 a)! \right). \quad (18)$$

(18) besagt, daß die mittlere Energie eines jeden Teilchens in einem von der Gesamtenergie unabhängigen Verhältnis zu dieser steht, und zwar ist dieser Bruchteil gleich dem Verhältnis der Kennzahl des Teilchens (nämlich: a) zu der der Gesamtheit ($A = \sum a_i$). Das ist das klassische *Aquipartitionstheorem* der Energie, das also auch in Gesamtheiten aus beliebig wenig Teilchen streng gilt, sofern diese „klassisch“ sind.

Gl. (18) stellt wegen der Berücksichtigung der potentiellen Energie ($2a =$ „potentielle“ + „kinetische“ Freiheitsgrade, vgl. Anm. 13) eine Verallgemeinerung gegenüber der üblichen Formulierung dar.

Ebenso ergibt die Auswertung des Integrals:

$$\overline{u^2} = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} u^2 w(u) du}{\int_{-\infty}^{+\infty} w(u) du} = \frac{A(a+1)}{(A+1)a} \frac{u^2}{u} \xrightarrow{A \rightarrow \infty} \frac{a+1}{a} \frac{u^2}{u},$$

das mittlere Energiequadrat, und daraus folgt das mittlere *Schwankungsquadrat*:

$$(\Delta u)^2 = \overline{u^2} - \bar{u}^2 = \frac{A-a}{(A+1)a} \frac{u^2}{u} \xrightarrow{A \rightarrow \infty} \frac{1}{a} \frac{u^2}{u}.$$

Die *wahrscheinlichste Energie* des Teilchens ist die Stelle $u = \hat{u}$, an der $w(u)$ ein Maximum hat; sie ergibt sich zu:

$$\hat{u} = \begin{cases} \frac{A(a-1)}{(A-2)a} \bar{u} & \text{für } a-1 > 0; A-2 > 0; \\ 0 & \text{für } a-1 \leq 0; A-a-1 > 0. \end{cases}$$

$$\hat{u} \rightarrow \frac{a-1}{a} \bar{u} \quad \text{für } a-1 > 0; A \rightarrow \infty.$$

¹⁴ Diese führt man aber am einfachsten auf eine Faltung zurück, die dann nach Gl. (12) ausgewertet wird.

Bei den Herleitungen der vorstehenden Formeln war es nur auf die analytische Form der Phasendichten des herausgegriffenen Teilchens und der Gesamtheit angekommen (beide mußten die „klassische“ Form haben), aber nicht darauf, daß die erste Phasendichte wirklich zu einem ganzen Teilchen gehört. Die Formeln gelten also auch, wenn sie auf einen einzigen separierbaren *Energieanteil* bezogen werden, etwa die potentielle Energie eines Gasteilchens in einem homogenen Schwerefeld. Gl. (17) gibt dann die Verteilung der potentiellen Energie, und d. h. die mittlere Dichte des Gases in Abhängigkeit von der Höhe (und der Gesamtenergie).

Ebenso ergeben diese Formeln die Verteilung, den Mittelwert usw. der Energie einer *Teilmenge*, bestehend aus mehreren Teilchen, wenn man ihre Phasendichte (gleich dem Faltungsprodukt der Phasendichten ihrer Teilchen) — also ihre Kennzahl (gleich der Summe der Kennzahlen ihrer Teilchen) — an die Stelle der entsprechenden Größen des oben herausgegriffenen Teilchens setzt.

Thermodynamik „klassischer“ Gesamtheiten

Die Energie einer Gesamtheit in einem bestimmten (Mikro-)Zustande, der als Punkt in dem Phasenraum der Gesamtheit, d. h. durch Angabe aller P, Q (wobei wieder nur ein Paar statt aller geschrieben ist), beschrieben sei, hängt noch von sog. „äußeren“ *Parametern* ab, die wir bisher als konstant vorausgesetzt hatten. Solche Parameter sind etwa die Stärke des Gravitationsfeldes für ein Sedimentationsgleichgewicht oder das Volumen, das den Teilchen eines Gases zur Verfügung steht. Wenn die Funktion $E = E(P, Q)$ noch von den Parametern x_r abhängt, sind auch Phasenvolumen und -dichte von diesen abhängig, so daß ausführlich geschrieben werden muß¹⁵:

$$E = E(P, Q; x),$$

$$J = J(E; x), \quad G = G(E; x) = \frac{\partial J(E; x)}{\partial E}.$$

Die Kraft X_r , die der Parameter x_r ausübt, hängt von dem jeweiligen Werte der P, Q und aller x ab:

$$X_r(P, Q; x) = - \frac{\partial}{\partial x_r} E(P, Q; x).$$

¹⁵ Wir schreiben einfach x an Stelle aller x_r .

Als Energiebilanz für eine infinitesimale Parameterverschiebung ergibt sich damit:

$$\begin{aligned} 0 &= dE_{\text{adiabat}} + \sum_r X_r(P, Q; x) dx_r \\ &= dE_{\text{adiabat}} - \sum_r \frac{\partial E(P, Q; x)}{\partial x_r} dx_r. \end{aligned}$$

Eine Parameterverschiebung möge ein „*adiabatischer Prozeß*“ genannt werden, im Gegensatz zu einem allgemeinen Prozeß, bei dem der Energieinhalt einer Gesamtheit nicht nur durch die Arbeit äußerer Parameter, sondern etwa auch dadurch geändert wird, daß die betrachtete Gesamtheit eine Zeitlang mit einem anderen Körper zu *einer* (ergodischen) Gesamtheit vereinigt wird, d. h. dadurch, daß sie in „Wärmekontakt“ mit einem anderen Körper gebracht wird. Der auf diese Weise gewonnene Energiezuwachs der Gesamtheit heißt die „Wärmemenge“ Q (eine Verwechslung mit der Bezeichnung der Lagekoordinaten ist wohl nicht zu befürchten), und es gilt für einen infinitesimalen Prozeß allgemein:

$$dQ = dE + \sum_r X_r dx_r. \quad (19)$$

(Erster Hauptsatz der Thermodynamik)

Die Aussage des *Ersten Hauptsatzes*, also des Energieerhaltungssatzes, liegt dann darin, daß das dQ der betrachteten Gesamtheit und das des Körpers, mit dem die betreffende Gesamtheit in Kontakt gebracht worden war, zusammen gleich Null sind.

Besonders wichtig sind die Prozesse, bei denen die Parameterverschiebungen so langsam ausgeführt werden, daß bei der Berechnung des Energiezuwachses $-\sum_r X_r dx_r$ die Kräfte der äußeren Parameter durch ihre Zeitmittel ersetzt werden dürfen. Solche Prozesse mögen „*quasistatisch*“ heißen.

Für das Zeitmittel einer äußeren Kraft kann auf Grund der Ergodenhypothese [Gl. (1a)] geschrieben werden:

$$\begin{aligned} \overline{X_r(P, Q; x)} &\equiv \overline{X_r(E_0; x)} \\ &= - \frac{1}{G(E_0; x)} \frac{\partial}{\partial E_0} \int \int_{E(P, Q; x) < E_0} \frac{\partial E(P, Q; x)}{\partial x_r} dP dQ \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{1}{G(E_0; x)} \frac{\partial}{\partial x_r} \int \int_{E(P, Q; x) < E_0} dP dQ \\ &= \frac{1}{G(E_0; x)} \frac{\partial J(E_0; x)}{\partial x_r}. \end{aligned}$$

Für die während eines quasistatischen Prozesses zugeführte Wärme gilt also:

$$\begin{aligned} dQ_{\text{quasist}} &= dE_{\text{quasist}} + \sum_r \overline{X_r} dx_r \\ &= dE_{\text{quasist}} + \frac{1}{G} \sum_r \frac{\partial J}{\partial x_r} dx_r. \quad (19a) \end{aligned}$$

Ein Prozeß, der zugleich adiabatisch und quasistatisch geführt wird, der, mit anderen Worten, nur in einer unendlich langsamen Parameterverschiebung besteht, sei „*isentrop*“ genannt. Für einen infinitesimalen isentropen Prozeß gilt also die Energiebilanz:

$$0 = dE_{\text{isentrop}} + \frac{1}{G} \sum_r \frac{\partial J}{\partial x_r} dx_r.$$

Diese Gleichung ist sehr wertvoll, da sie gestattet, den Energiezuwachs der Gesamtheit zu berechnen, ohne daß man die Abhängigkeit der Kräfte der äußeren Parameter vom Mikrozustand, also die Funktionen $X_r(P, Q; x)$, zu kennen braucht, da nur die Ableitungen der „makroskopischen“ Funktion $J(E; x)$ auftreten.

Wegen

$$\begin{aligned} dJ(E; x) &= \frac{\partial J}{\partial E} dE + \sum_r \frac{\partial J}{\partial x_r} dx_r \\ &= G \left[dE + \frac{1}{G} \sum_r \frac{\partial J}{\partial x_r} dx_r \right] \quad (20) \end{aligned}$$

ist Gl. (19b) mit der Behauptung der *isentropen Invarianz des Phasenvolumens* äquivalent¹⁶:

$$dJ_{\text{isentrop}} = 0.$$

¹⁶ In der Literatur wird meist von der „adiabatischen“ Invarianz des Phasenvolumens gesprochen. Das erinnert an die schnell ablaufenden adiabatischen Prozesse der makroskopischen Thermodynamik, während hier der unendlich langsame Verlauf ganz wesentlich ist. S me k a l hatte deshalb vorgeschlagen, einfach „Parameterinvarianz“ zu sagen; das ist aber offenbar nicht wesentlich besser. Wir haben hier deshalb einen „isentropen Prozeß“ vor der Definition der Entropie eingeführt, analog zur üblichen Einführung eines „adiabatischen Prozesses“ oder einer „adiabatischen Wand“ vor der Definition der Wärme.

Zur Definition der *absoluten Temperatur* können wir nun genau so vorgehen, wie es in der makroskopischen Thermodynamik zuerst H. von Helmholtz¹⁷ und dann auch Carathéodory¹⁸ getan hat. Es wird die absolute Temperatur als *der integrierende Nenner der quasistatisch*¹⁹ zugeführten Wärmemenge definiert, der die Eigenschaften einer empirischen Temperatur besitzt. Dabei ist eine empirische Temperatur eine von der Energie monoton abhängige Zustandsgröße, die für alle Körper im Wärmegleichgewicht gleich ist.

Integrierender Faktor zur quasistatisch zugeführten Wärme ist z. B. $G(E)$, da nach (19a) und (20):

$$G(E) dQ_{\text{quasist}} = dJ$$

ist. Allgemein kann zu $G(E)$ noch eine beliebige (integrierbare) Funktion $f(J)$ hinzutreten, da

$$f(J) G(E) dQ_{\text{quasist}} = f(J) dJ = d \int f(J) dJ$$

ebenfalls ein vollständiges Differential ergibt.

Bei den „klassischen“ Gesamtheiten, zu denen wir jetzt zurückkehren — die vorstehenden Ausführungen dieses Abschnittes gelten unabhängig von der speziellen Abhängigkeit des Phasenvolumens von der Energie —, können wir auch sofort eine empirische Temperatur angeben: Die mittlere Energie pro Kennzahl ist für alle Teilchen und damit auch für alle Teilmengen einer „klassischen“ Gesamtheit gleich, und zwar ist sie gleich dem Quotienten aus Phasenvolumen und Phasendichte (18):

$$\underbrace{\frac{\bar{u}_1}{a_1} = \frac{\bar{u}_2}{a_2} = \dots}_{\text{Teilchen}} = \underbrace{\frac{\bar{E}_I}{A_I} = \frac{\bar{E}_{II}}{A_{II}} = \dots}_{\text{Teilmengen}} = \underbrace{\frac{E}{A} = \frac{J(E)}{G(E)}}_{\text{Gesamtheit}}. \quad (18a)$$

Da J/G auch ein integrierender Nenner der quasistatisch zugeführten Wärme ist, ist

$$\frac{J(E)}{G(E)} = k T \quad (21)$$

¹⁷ H. v. Helmholtz, J. Math. **97**, 111, 317 [1884].

¹⁸ Carathéodory, Math. Ann. **61**, 355 [1909].

¹⁹ Daß es darauf ankommt, daß die Wärme *quasistatisch* und nicht darauf, daß sie *reversibel* zugeführt wird, hat T. Ehrenfest-Affanassjewa gezeigt (Z. Physik **33**, 933 [1925]; **34**, 638 [1925]).

die *absolute Temperatur*, wobei der zunächst noch unbestimmte Faktor k durch Betrachtung eines Beispiels, z. B. eines idealen Gases mit der Boltzmann-Konstanten, identifiziert werden kann.

Die Differentiation der Energie nach der Temperatur ergibt die *spezifische Wärme* bzw. die Wärmekapazität der Gesamtheit:

$$\frac{du}{dT} \equiv C_v = k A,$$

sie ist also bis auf den Faktor k gleich der Kennzahl der Gesamtheit.

Durch die Temperatur ist zugleich auch das *Entropiedifferential* festgelegt:

$$dS \equiv \frac{dQ_{\text{quasistat}}}{T} = k d \int \frac{1}{J} dJ = k d \ln J; \quad (22)$$

$$\frac{S - S_0}{k} = \ln J = \ln C + A \ln E - \ln \Gamma(A + 1); \quad E > 0.$$

Führt man statt der Energie die Temperatur als Variable ein, so folgt:

$$\frac{S - S_0}{k} = \ln C + A \ln k T + A \ln A - \ln \Gamma(A + 1). \quad (22a)$$

Wegen des Stirlingschen Theorems ergibt sich in der Grenze $A \rightarrow \infty$, wenn man gleichzeitig die Kennzahl A durch die Wärmekapazität eliminiert:

$$S - S_0 \xrightarrow{A \rightarrow \infty} k \ln C + C_v \ln k T + C_v + \left(-\frac{1}{2} \ln 2\pi A \right). \quad (22b)$$

Das eingeklammerte Glied ist verschwindend klein gegenüber den übrigen und kann vernachlässigt werden. Für ein ideales Gas stimmt dann (22b) mit der bekannten Entropieformel überein. Aus Entropie und Temperatur können nun in der üblichen Weise die übrigen thermodynamischen Funktionen aufgebaut werden.

Nach unserer Einführung der Entropie bleibt eine willkürliche additive Konstante (S_0), die z. B. noch von der Teilchenzahl abhängen könnte. Diese Unbestimmtheit ist durchaus sachgemäß, da in der Makro-Thermodynamik die Entropiekonstante erst durch die Betrachtung von Phasen- oder chemischen Gleichgewichten bestimmt wird, die sich durch unser Modell offenbar nicht fassen lassen.

Als Folge der Entropieformel (22a) tritt eine geringfügige *Entropievermehrung* auf, wenn zwei Gesamtheiten gleicher Temperatur in Wärmekontakt gebracht werden; in der Näherungsformel (22b) drückt sich das in der Nichtlinearität des eingeklammerten Gliedes aus. Der Effekt verschwindet also mit zunehmender Teilchenzahl. Die Entropiezunahme entspricht der Unmöglichkeit, die Vereinigung von Gesamtheiten quasi-statisch durchzuführen, da das die Aufrechterhaltung des ergodischen Charakters jeder Gesamtheit für sich voraussetzen würde. Die Vereinigung ist dementsprechend auch nicht reversibel, da bei der Trennung eine Energiestreuung auftritt, wie sie oben (S. 357) berechnet wurde.

Ergebnis

Das Ziel dieser Untersuchung ist *nicht* die Verschärfung der üblichen statistischen Formeln für Gesamtheiten aus wenigen Teilchen. (Die z. B. bei der Energieverteilung (17) oder der Entropieformel (22, 22a) gefundene Abweichung verschwindet für große Teilchenzahlen und ist für kleine von der strengen Gültigkeit der Ergodenhypothese abhängig.) Es sollte vielmehr gezeigt werden, daß eine Reihe zur statistischen Begründung der Thermodynamik für nötig gehaltener

Voraussetzungen überflüssig ist: *Es ist keineswegs grundsätzlich erforderlich, daß Gesamtheiten aus sehr vielen („unendlich vielen“) Einzelteilchen betrachtet werden, oder daß diese alle, oder ein Teil als gleich vorausgesetzt werden, um thermodynamische Größen einzuführen. Es ist auch keineswegs nötig, Einteilungen des Phasenraumes zur Definition von Komplexionen-Anzahlen vorzunehmen, sondern bereits aus rein klassischen, stetigen Ansätzen folgen recht einfach die beiden ersten Hauptsätze. (Das Nernstsche Theorem kann natürlich nicht geliefert werden.) Es zeigt sich vielmehr, daß das Ergebnis $S - S_0 = k \ln J$ im Gegensatz zur Boltzmann-Planckschen Grundannahme $S = k \ln W$ steht, denn man kann das Phasenvolumen J allenfalls (nach Normierung mit der entsprechenden Potenz von h) als Zahl der Realisierungsmöglichkeiten für alle Verteilungen mit einer kleineren Energie als der gegebenen deuten.*

Es ist bemerkenswert, daß die hier durchgeführte Methode der Faltung kanonisch invarianter Phasendichten zwanglos zur Definition von Größen führt, die die thermodynamischen Differentialgleichungen *exakt* erfüllen, die für eine abgeschlossene Gesamtheit also einen bestimmten Beitrag haben und nicht etwa „statistisch“ schwanken.

Zur Reduktion des Dreikörperproblems

Von PETER MUSEN¹

(Z. Naturforschg. 3a, 360—363 [1948]; eingegangen am 11. Februar 1948)

Die Transformationstheorie des Pfaffschen Ausdruckes wird zur Reduktion des Dreikörperproblems auf acht Koordinaten verwendet. Es wird gezeigt, daß die klassischen Reduktionen kurz durch die Formierung der Pfaffschen Differentialgleichungen für den passend transformierten Pfaffschen Ausdruck gewonnen werden können. Zum Schluß werden die Differentialgleichungen für die Vektorelemente aufgestellt. Die eingeführten Vektorelemente haben eine gewisse Ähnlichkeit mit den Vektorelementen, welche Bilimowitsch in der allgemeinen Störungstheorie benutzt hatte.

Bilimowitsch² hat die Anwendung der Transformationstheorie des Pfaffschen Ausdruckes

$$\Phi = \sum_{i=1}^n \mathfrak{P}_i \cdot d\mathfrak{Q}_i + \sum_{j=1}^m U_j du_j$$

und der zugeordneten ersten Pfaffschen Gleichungen³

$$-d\mathfrak{P}_i + \sum \frac{\partial U_j}{\partial \mathfrak{Q}_i} du_j = 0,$$

$$d\mathfrak{Q}_i + \sum \frac{\partial U_j}{\partial \mathfrak{P}_i} du_j = 0,$$

$$-dU_k + \sum \frac{\partial U_j}{\partial u_k} du_j = 0$$

¹ (14b) Saulgau, Bachstraße 4.

² A. Bilimowitsch, Astronom. Nachr. 273, Heft 4, S. 161.

³ Vgl. z. B. E. T. Whittaker, Analytische Dynamik, Berlin 1924, XI. Kapitel.