Die Zustandsgleichung der klassischen statistischen Mechanik

RUDOLF KURTH

Vorgelegt von C. TRUESDELL

§ 1. Das Problem

KHINCHIN hat in seinem Buche „Mathematical Foundations of Statistical Mechanics" [2] eine strenge Herleitung für die Zustandsgleichung

$$P = k T D \tag{1.1}$$

eines einatomigen idealen Gases gegeben. P bedeutet hierbei den Druck, k die Boltzmannsche Konstante, T die Temperatur und D die Anzahl-Dichte des Gases. Die wesentlichsten Voraussetzungen jener Herleitung sind: Die Summe aller Wechselwirkungsenergien zwischen je zwei Partikeln ist im Vergleich zur Gesamtenergie des Systems sehr klein, und das System befindet sich im Zustande statistischen Gleichgewichts. Letzteres besagt: Seine statistischen Eigenschaften können mittels einer zeitunabhängigen Wahrscheinlichkeitsverteilung beschrieben werden.

Was wird nun aus der Zustandsgleichung (1.1), wenn man jene Voraussetzungen (die in KHINCHINs Theorie methodisch durchaus wesentlich sind) fallen läßt? Diese Frage zu beantworten, ist die Absicht der vorliegenden Note.

Wir gehen hierzu von den folgenden *Voraussetzungen* aus: Das mechanische System besteht aus n Massenpunkten („Partikeln") mit den Massen $m^1, m^2, \ldots, m^n$. Ihre Ortsvektoren, bezogen auf ein System rechtwinkliger kartesischer Koordinaten q_1, q_2, q_3, seien

$$q^\nu = (q_1^\nu, q_2^\nu, q_3^\nu), \tag{1.2}$$

ihre Impulsvektoren

$$p^\nu = (p_1^\nu, p_2^\nu, p_3^\nu). \tag{1.3}$$

Daß das System mechanisch abgeschlossen sei, wird nicht vorausgesetzt. Die auf die einzelnen Partikel wirkenden Kräfte können ganz beliebig sein. — Wir führen nun die folgenden Abkürzungen ein:

$$\begin{aligned} p &= (p^1, p^2, \ldots, p^n), \\ q &= (q^1, q^2, \ldots, q^n) \end{aligned} \tag{1.4}$$

sowie

$$x = (p, q). \tag{1.5}$$

Die $6n$-tugel x bezeichnen wir als die Phasenpunkte des Systems und die Menge all dieser $6n$-tugel als seinen Phasenraum Γ. Ferner nehmen wir an: Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß der Phasenpunkt des Systems zur Zeit t irgendeiner bestimmten Borelschen Teilmenge B von Γ angehört, kann durch ein Integral

$$\int_B w(x,t)\,dx \tag{1.6}$$

über eine Wahrscheinlichkeitsdichte $w(x,t)$ dargestellt werden, die über Γ Lebesgue-integrierbar ist, wobei

$$\int_\Gamma w(x,t)\,dx = 1\,.$$

Ohne Einschränkung der physikalischen Allgemeinheit dürfen wir annehmen, daß $w(x,t)$ nur in einer beschränkten Teilmenge von Null verschieden ist.

Um unsere Frage zu beantworten, haben wir die Begriffe von Dichte, Druck und Temperatur zu definieren, und zwar in Analogie und Verallgemeinerung zu den entsprechenden Begriffen für Systeme im statistischen Gleichgewicht. Sodann haben wir zu sehen, ob und wie sich die Zustandsgleichung (1.1) mit diesen Begriffen verallgemeinern läßt.

§ 2. Definition der Dichte

Man wird die (Anzahl-) Dichte $D(q^0, t)$ des Systems im realen Raume $\Gamma_q^0 = \{q^0\} = \{(q_1^0, q_2^0, q_3^0)\}$ zunächst so erklären wollen, daß das Integral

$$\int_{B_q^0} D(q^0, t)\,dq^0 \tag{2.1}$$

über die beliebige Borelsche Teilmenge B_q^0 von Γ_q^0 stets die Anzahl aller zur Zeit t in B_q^0 befindlichen Partikel liefert. Indessen sieht man sofort, daß es eine solche Dichte D nicht geben kann: Die Mengenfunktion (2.1) hängt von B_q^0 stetig, die Anzahl dagegen hängt von B_q^0 unstetig ab. Man wird daher die Anzahl durch eine geeignete stetige Approximation zu ersetzen suchen, z.B. durch ihren Erwartungswert.

Hierfür führen wir die folgenden Abkürzungen ein:

$$\begin{aligned} \Gamma_q^\nu &= \{q^\nu\}, \\ \Gamma_p^\nu &= \{p^\nu\}, \\ \Gamma^\nu &= \{x^\nu\} = \{(p^\nu, q^\nu)\}, \end{aligned} \tag{2.2}$$

$$\Gamma/\Gamma^\nu = \{(x/x^\nu)\} = \{(x^1, \ldots, x^{\nu-1}, x^{\nu+1}, \ldots, x^n)\}, \quad \text{usw.} \tag{2.3}$$

Ferner sei B_q^ν die zu B_q^0 kongruente und kongruent liegende Menge in Γ_q^ν und B^ν die über B_q^ν in Γ errichtete Zylindermenge, so daß also $B^\nu = B_q^\nu \times (\Gamma/\Gamma_q^\nu)$. (Das liegende Kreuz bedeutet Mengenmultiplikation.) Schließlich bezeichnen wir charakteristische Funktionen stets mit dem („Kronecker"-) Symbol δ, z.B. die charakteristische Funktion einer Teilmenge M von Γ mit $\delta_M(x)$; sie ist definiert durch die Gleichungen

$$\delta_M(x) = \begin{cases} 1, & \text{wenn } x \in M, \\ 0, & \text{wenn } x \in \Gamma - M. \end{cases} \tag{2.4}$$

Wir erklären nun in Γ eine Funktion $N(x)$ durch

$$(2.5)\qquad \begin{aligned} N(x) &= \sum_{\nu=1}^{n} \delta_{B^\nu}(x) \\ &= \sum_{\nu=1}^{n} \delta_{B_q^\nu}(q^\nu). \end{aligned}$$

Offenbar ist $N(x)$ bei beliebig vorgegebenem Phasenpunkt x die Anzahl der Partikel in B_q^0.

Ferner sei

$$(2.6)\qquad w_q^\nu(q^\nu, t) = \int_{\Gamma/\Gamma_q^\nu} w(x, t)\, d(x/q^\nu)$$

die Wahrscheinlichkeitsdichte des ν-ten Partikels in seinem Ortsraum Γ_q^ν. Aus (2.5) und (2.6) folgt unmittelbar:

$$(2.7)\qquad N_{B_q^0}(t) \approx \int_{\Gamma} N(x)\, w(x, t)\, dx = \int_{B_q^0} \sum_{\nu=1}^{n} w_q^\nu(q^0, t)\, dq^0.$$

Das heißt: Die Anzahldichte $D(q^0, t)$ im Punkte q^0 zur Zeit t wird durch

$$(2.8)\qquad D(q^0, t) = \sum_{\nu=1}^{n} w_q^\nu(q^0, t)$$

dargestellt. Sie ist „fast überall" eindeutig bestimmt. – Ähnlich erhält man für die örtliche Massendichte:

$$(2.9)\qquad \varrho(q^0, t) = \sum_{\nu=1}^{n} m^\nu w_q^\nu(q^0, t).$$

Die Ausdrücke (2.8) und (2.9) stimmen mit denen von NOLL überein [*6*].

Im vorangehenden haben wir angenommen, daß die momentane Anzahl in jedem Augenblicke durch ihr Phasenmittel hinreichend approximiert wird. Unter welchen Voraussetzungen das nun tatsächlich auch zutrifft, ist nur in einem speziellen Falle bekannt — nur bei Systemen, deren Wahrscheinlichkeitsdichte zeitunabhängig ist und allein vom Energieintegral abhängt [*4*]. Darüber hinaus kann man folgendes sagen: $N(x)$ ist nach (2.5) eine „Summenfunktion" [*2*], d.h. eine Summe von n Gliedern, deren ν-tes Glied allein von x^ν abhängt und einen positiven Erwartungswert besitzt. Ist nun zur Zeit $t=0$ der Korrelationskoeffizient je zweier Funktionen $\delta_{B_q^\mu}(q^\mu)$ und $\delta_{B_q^\nu}(q^\nu)$, $\mu \neq \nu$, sehr klein (in der Ordnung von $1/n$), so ist er es auch in einer hinreichend kleinen Umgebung des Zeitnullpunktes. In ihr ist dann die Wahrscheinlichkeit, daß die Funktion $N(x)$ von ihrem Erwartungswert erheblich abweicht, ebenfalls klein.

§ 3. Definition des Druckes

Wir betrachten in einem Punkte q^0 des realen Raumes Γ_q^0 ein kleines orientiertes Ebenenstück S mit dem Flächeninhalt s und dem Normalenvektor $\alpha = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$. Während des Zeitintervalls $t \ldots t + \Delta t$ werden möglicherweise einige Partikel dieses Flächenstücks nach derjenigen Seite hin durchfliegen, nach welcher der Normalenvektor weist. Jedes dieser durchfliegenden Partikel trägt einen Impuls mit sich, der eine Komponente in der (positiven) Normalenrichtung besitzt. Der Druck P_+ des Partikelsystems auf das Flächenelement in der Richtung α wird nun erklärt als der Erwartungswert für die Summe all dieser Impulskomponenten, reduziert auf die Flächen- und die Zeiteinheit. Dabei sind nach der Division durch s und Δt die Grenzübergänge $s \to 0$, $\Delta t \to 0$ gleichzeitig zu vollziehen. P_- wird analog definiert. Als Druck P schlechthin bezeichnen wir den Ausdruck

$$P = P_+ + |P_-| = P_+ - P_- . \tag{3.1}$$

Die Definition ist von KHINCHIN übernommen [2], aber in abgeänderter Weise: KHINCHIN nimmt für S ein reales *materielles* Ebenenstück (bei uns ist es nur ein vorgestelltes ideales), an dem die Partikel elastisch reflektiert werden. Daher ist bei ihm $P_- = -P_+$ und $P = 2P_+$.

Um P_+ und P_- zu berechnen, können wir unter zwei Abänderungen KHINCHINs Gedankengang einfach übernehmen. Diese Abänderungen sind: Die Wahrscheinlichkeitsdichten $w^\nu(x^\nu, t)$ in Γ^ν sind bei KHINCHIN vom Boltzmannschen Typ, während bei uns keine spezielle Form vorausgesetzt wird; und insbesondere brauchen für uns die Impulsverteilungen nicht mehr kugelsymmetrisch zu sein, so daß P_+, P_- und P durchaus von der Richtung α des Ebenenstücks S abhängen können.

Die Ergebnisse sind:

$$\begin{aligned} P_+ &= \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} \alpha_i \alpha_j \sum_{\nu=1}^{n} \frac{1}{m^\nu} \int_{H_\alpha^-} p_i^\nu p_j^\nu w^\nu(p^\nu, q^0, t)\, dp^\nu, \\ P_- &= -\sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} \alpha_i \alpha_j \sum_{\nu=1}^{n} \frac{1}{m^\nu} \int_{H_\alpha^+} p_i^\nu p_j^\nu w^\nu(p^\nu, q^0, t)\, dp^\nu. \end{aligned} \tag{3.2}$$

Hierbei bezeichnen H_α^+ und H_α^- die beiden Hälften des Impulsraumes Γ_p^ν, in die Γ_p^ν durch eine Ebene durch den Nullpunkt mit dem Normalenvektor α zerlegt wird; und zwar ist H_α^+ diejenige Hälfte, in die der Normalenvektor α hineinzeigt.

Die Abhängigkeit der Ausdrücke P_+ und P_- von α kann also recht kompliziert sein, weil ja auch die Integrationsgebiete H_α^+ und H_α^- von α abhängen, so daß sich im allgemeinen auch die Integrale mit α ändern. Der Gesamtdruck $P = P_+ + |P_-|$ dagegen ist einfach eine quadratische Form

$$P = \sum_{i=1}^{3} \sum_{j=1}^{3} P_{ij}(q^0, t)\, \alpha_i \alpha_j \tag{3.3}$$

in α, deren Koeffizientenmatrix

$$P_{ij}(q^0, t) = \sum_{\nu=1}^{n} \frac{1}{m^\nu} \int_{\Gamma_p^\nu} p_i^\nu p_j^\nu w^\nu(p^\nu, q^0, t)\, dp^\nu \tag{3.4}$$

wir als den Drucktensor bezeichnen. Wegen

$$P = \sum_{\nu=1}^{n} \frac{1}{m^\nu} \int_{\Gamma_p^\nu} \left(\sum_{i=1}^{3} p_i^\nu \alpha_i\right) \left(\sum_{j=1}^{3} p_j^\nu \alpha_j\right) w^\nu(p^\nu, q^0, t)\, dp^\nu$$

ist die Form (3.3) positiv definit.

Den Ausdruck (3.4) für den Drucktensor können wir noch etwas anders darstellen, indem wir den Begriff des örtlich bedingten Erwartungswertes einführen. Diesen erklären wir für irgendeine integrable Funktion $f(p^\nu, q^\nu, t)$ durch den Ausdruck

$$\bar{f}^\nu(q^0, t) \equiv \frac{\int\limits_{\Gamma_p^\nu} f(p^\nu, q^0, t)\, w^\nu(p^\nu, q^0, t)\, dp^\nu}{\int\limits_{\Gamma_p^\nu} w^\nu(p^\nu, q^0, t)\, dp^\nu}. \tag{3.5}$$

Den Nenner hatten wir in § 2 mit $w_q^\nu(q^0, t)$ bezeichnet. Wir können daher schreiben:

$$P_{ij}(q^0, t) = \sum_{\nu=1}^{n} \frac{1}{m^\nu}\, \overline{p_i^\nu p_j^\nu}^{\,\nu}\, w_q^\nu(q^0, t). \tag{3.6}$$

Bisher haben wir das Ebenenstück S als unbewegt angesehen. Jetzt nehmen wir an, es bewege sich mit einer (momentanen) Geschwindigkeit $v = (v_1, v_2, v_3)$. Den Druck definieren wir auch in diesem Falle relativ zu S; daher haben wir den Ausdruck $\frac{1}{m^\nu} p^\nu$ für die Geschwindigkeit eines Partikels relativ zu S jetzt durch $\left(\frac{1}{m^\nu} p^\nu - v\right)$ zu ersetzen. Somit ergibt sich aus (3.6) für den Drucktensor

$$P_{ij} = \sum_{\nu=1}^{n} \frac{1}{m^\nu}\, \overline{(p_i^\nu - m^\nu v_i)\,(p_j^\nu - m^\nu v_j)}^{\,\nu}\, w_q^\nu(q^0, t). \tag{3.7}$$

NOLL gibt in [6] einen zu (3.5) äquivalenten Ausdruck für den „kinetischen Anteil des Spannungstensors", zu dem er aber noch einen Wechselwirkungsanteil hinzufügt. Wir ziehen es hier vor, diesen Wechselwirkungsanteil den Kräften zuzurechnen (vgl. auch [5]) und den Drucktensor allein durch den Erwartungswert des Impulses zu definieren, weil gerade bei dieser Definition sich die Zustandsgleichung leicht verallgemeinern läßt.

In Wirklichkeit wird ja nun der Druck nicht so gemessen, wie wir, sondern wie KHINCHIN ihn erklärte: Die Partikel durchfliegen nicht ein ideales Ebenenstück, sondern werden an einem realen Ebenenstück (sagen wir: elastisch) reflektiert und teilen ihm dabei einen Impuls mit. Nicht $P_+ + |P_-|$ wird also gemessen, sondern $2P_+$. Der Unterschied $P_+ - |P_-|$ ist prinzipiell immer berechenbar, in praxi allerdings nur in Ausnahmefällen, z.B. bei Systemen im statistischen Gleichgewicht (für die er verschwindet). NOLL definiert den Druck mittels der Kraft auf eine beliebige, offenbar ideelle geschlossene Fläche im Innern des Systems (der Flüssigkeit). Wie KHINCHIN ziehen auch wir es vor, phänomenologische und statistische Gesichtspunkte streng zu trennen.

§ 4. Definition der Temperatur

Für Systeme im statistischen Gleichgewicht ist der Erwartungswert für die kinetische Energie eines Partikels vom Orte unabhängig und für alle Partikel gleich. Bis auf einen konventionellen Faktor erklärt man die Temperatur in diesem Falle durch jenen Erwartungswert. Wie ist nun der Temperaturbegriff bei allgemeineren Voraussetzungen zu definieren? Offenbar hat er unter anderem folgenden Forderungen zu genügen:

(i) Für Systeme im Gleichgewicht soll sich wieder die ursprüngliche Definition ergeben.

(ii) Die Temperatur soll im allgemeinen Falle eine Funktion des Ortes q^0 und der Zeit t sein. (Bei Gleichgewicht ist sie von beiden unabhängig.)

(iii) Die Temperatur soll dann und nur dann verschwinden, wenn die Geschwindigkeitsstreuung verschwindet.

(iv) Die Temperatur soll mittels einer Summenfunktion dargestellt werden. (Grund: Messungen liefern nicht Erwartungs-, sondern Momentan- oder Zeitmittelwerte. Für Summenfunktionen können wir am ehesten die annähernde Gleichheit von Erwartungs- und Momentan- bzw. Zeitmittelwerten erwarten [4].)

(v) Die Form der Zustandsgleichung (1.1) soll nach Möglichkeit gewahrt bleiben.

Die Forderungen (i) bis (iv) sind zum Beispiel erfüllt, wenn wir

$$kT = \frac{2}{3} \cdot \frac{1}{n} \sum_{\nu=1}^{n} \frac{1}{2m^\nu} \overline{(p^\nu - m^\nu \bar{v})^{2^\nu}} \tag{4.1}$$

setzen, wobei

$$\bar{v} = \frac{\sum\limits_\nu \overline{p^{\nu}}^\nu}{\sum\limits_\nu m^\nu} \tag{4.2}$$

die „mittlere Strömungsgeschwindigkeit" der Materie des Systems im Punkte q^0 zur Zeit t bedeutet. Die rechte Seite von (4.1) ist durch die (etwas vage formulierten) Forderungen (i) bis (iv) nicht eindeutig bestimmt. Fügt man nämlich noch passende Glieder hinzu, die zeitliche Ableitungen irgendeiner Wahrscheinlichkeitsdichte als Faktoren enthalten, so sind (i) bis (iv) immer noch erfüllt.

Die in (4.1) definierte Temperatur ist richtungsunabhängig, während der Druck (3.7) im allgemeinen von der Richtung abhängt. Soll eine Zustandsgleichung von der Form (1.1) gelten, so müssen aber beide Größen entweder richtungsabhängig oder richtungsunabhängig sein. Man hat also noch entweder die Druck- oder die Temperaturdefinition abzuändern.

Tatsächlich führen auch beide Wege zum Ziel. Erklärt man das Richtungsmittel der quadratischen Form $\sum\limits_{i,j} P_{ij} \alpha_i \alpha_j$ als den skalaren Druck P_0 im Punkte q^0 zur Zeit t, so wird

$$P_0 = \frac{1}{3} \sum_{\nu=1}^{n} \frac{1}{m^\nu} \overline{(p^\nu - m^\nu \bar{v})^{2^\nu}}\, w_q^\nu(q^0, t), \tag{4.3}$$

und durch Vergleich mit (4.1) sieht man ohne weiteres: Sind die Ausdrücke $\frac{1}{m^\nu} \overline{(p^\nu - m^\nu \bar{v})^{2^\nu}}$, $\nu = 1, 2, \ldots, n$, oder sind die Funktionen $w_q^\nu(q^0, t)$, $\nu = 1, 2, \ldots, n$, sämtlich von ν unabhängig, so gilt eine Zustandsgleichung von der Form

$$P_0 = kTD. \tag{4.4}$$

Die beiden hinreichenden Bedingungen besagen: Die kinetische Energie der Individual-Geschwindigkeiten (Streugeschwindigkeiten) ist auf alle Partikel gleichverteilt (was für Systeme im statistischen Gleichgewicht tatsächlich zutrifft), bzw. alle Partikel sind äquivalent. Letzteres soll heißen: Ihre Massen sind gleich, und die Anfangs-Wahrscheinlichkeitsdichte $w(x, 0) \equiv w(x^1, x^2, \ldots, x^n, 0)$ ist in den Orts-Impulsvektoren $x^1, x^2, \ldots, x^n$ symmetrisch. (Es ist dann nämlich auch die Wahrscheinlichkeitsdichte $w(x, t)$ in $x^1, x^2, \ldots, x^n$ symmetrisch, und es sind alle Funktionen $w_q^\nu(q^0, t)$ gleich.)

Die Symmetriebedingung für $w(x, 0)$ im Falle gleicher Partikelmassen bedeutet praktisch nur eine unwesentliche Einschränkung, da im allgemeinen die Partikel sich nicht unterscheiden und daher auch in der gewählten Funktion $w(x, 0)$ nicht unterschieden werden dürfen. Das heißt aber: $w(x, 0)$ ist symmetrisch anzunehmen.

Anders allerdings liegt die Sache bei kristallartigen Systemen. Bei ihnen ist jedes Partikel in seiner Bewegungsfreiheit auf einen kleinen (abgeschlossenen zusammenhängenden) Raumteil beschränkt, und all diese Raumteile sind punktfremd. Zwar gilt dann die Zustandsgleichung immer noch, aber in der Summe für die Dichte D ist höchstens ein Glied von Null verschieden — die Partikel sind nicht äquivalent. In diesem Falle deckt sich der experimentelle Dichtebegriff nicht mehr mit dem der statistischen Theorie, wie er durch (2.8) definiert wurde, so daß nun die Erfahrung der Gleichung (scheinbar) widersprechen muß.

Wir betrachten jetzt die zweite Möglichkeit, bei der wir Druck und Temperatur beide als richtungsabhängig ansehen. Die Zustandsgleichung muß dann die Form haben

$$P_{ij} = k\,T_{ij} \cdot D, \tag{4.5}$$

wobei die Temperatur T durch

$$T = \sum_{i,j=1}^{3} T_{ij}\,\alpha_i\,\alpha_j \tag{4.6}$$

gegeben ist. Nehmen wir nun an, es seien alle Partikel äquivalent, so folgt aus (4.5) und (3.7)

$$k\,T_{ij} = \frac{1}{n} \sum_{\nu=1}^{n} \frac{1}{m^\nu} \overline{(p_i^\nu - m^\nu \bar{v}_i)\,(p_j^\nu - m^\nu \bar{v}_j)}^{\,\nu}, \tag{4.7}$$

und diese Definition (4.6), (4.7) wird man ganz allgemein beizubehalten suchen. Die Temperatur ist dann proportional zu der Komponente der mittleren kinetischen Energie eines Partikels in der Richtung α.

Sind zwar die Partikel nicht alle äquivalent, sind aber wenigstens die Ausdrücke

$$\frac{1}{m^\nu} \overline{(p_i^\nu - m^\nu \bar{v}_i)\,(p_j^\nu - m^\nu \bar{v}_j)}^{\,\nu}, \qquad \nu = 1, 2, \ldots, n,$$

sämtlich gleich (d.h. ist für jede Richtung die entsprechende Komponente der kinetischen Energie auf alle Partikel gleichverteilt), so gilt wiederum die Zustandsgleichung (4.5) mit (4.7).

Die Voraussetzungen für (4.5) sind enger als die für (4.4). Daher gilt (4.4) stets, wenn (4.5) gilt, während die Umkehrung nicht richtig zu sein braucht. In dem einzigen explizit bekannten Beispiel, dem des statistischen Gleichgewichts, wird jedoch die Unterscheidung gegenstandslos, weil die Impulsverteilung kugelsymmetrisch ist.

§ 5. Die allgemeine Zustandsgleichung

In praxi sind gewöhnlich nicht alle Partikel äquivalent; jedoch gibt es dann meistens nur einige wenige Klassen von sehr vielen unter sich äquivalenten Partikeln. In einem solchen Falle haben wir

$$P_{ij} = \sum_{\lambda=1}^{l} P_{ij}^{(\lambda)}, \qquad (5.1)$$
$$P_{ij}^{(\lambda)} = \frac{n^{(\lambda)}}{m^{(\lambda)}} \overline{(p_i^{(\lambda)} - m^{(\lambda)} \bar{v}_i)(p_j^{(\lambda)} - m^{(\lambda)} \bar{v}_j)}^{(\lambda)} w_q^{(\lambda)},$$

wobei die oberen Indizes λ die jeweilige Klasse bezeichnen und $n^{(\lambda)}$ die Anzahl der Partikel in der Klasse λ; ferner

$$T_{ij} = \sum_{\lambda=1}^{l} \frac{n^{(\lambda)}}{n} T_{ij}^{(\lambda)}, \qquad (5.2)$$
$$k\, T_{ij}^{(\lambda)} \equiv \frac{1}{m^{(\lambda)}} \overline{(p_i^{(\lambda)} - m^{(\lambda)} \bar{v}_i)(p_j^{(\lambda)} - m^{(\lambda)} \bar{v}_j)}^{(\lambda)}$$

sowie schließlich

$$D = \sum_{\lambda=1}^{l} D^{(\lambda)}, \qquad (5.3)$$
$$D^{(\lambda)} = n^{(\lambda)} w_q^{(\lambda)}.$$

Aus (5.1) bis (5.3) folgt unmittelbar:

$$P_{ij}^{(\lambda)} = k\, T_{ij}^{(\lambda)} D^{(\lambda)} \qquad (5.4)$$

und

$$P_{ij} = \sum_{\lambda=1}^{l} k\, T_{ij}^{(\lambda)} D^{(\lambda)}. \qquad (5.5)$$

Wir haben also nicht nur Partialdichten und -drucke eingeführt, sondern auch Partialtemperaturen. Gesamtdichte und Gesamtdruck sind die Summen der Partialwerte, während die Gesamttemperatur als das (nach dem Umfang der Klassen gewichtete) Mittel der Partialtemperaturen erklärt wird. Mit diesen Definitionen *gilt die Zustandsgleichung* (1.1) *für jede Partikelklasse und für jede Richtung*.

Eine Illustration dieser Verhältnisse bietet das Milchstraßensystem: Für jede Massenklasse von Sternen gibt es in ihm eine richtungsabhängige Partialtemperatur. (Vgl. z.B. [*1*].)

Die Zustandsgleichung gilt weitgehend unabhängig von der Art der Kräfte, die auf die Partikel einwirken. Auf Grund dieses Ergebnisses möchte der Verfasser seinen früheren Zweifel widerrufen, daß die Zustandsgleichung auf das System der Atomkerne und Elektronen im Innern der Sterne anwendbar sei [*3*].

Allerdings ist bei den Anwendungen stets zu bedenken, daß der Druck in der Zustandsgleichung durch $P_+ + |P_-|$ erklärt ist und nicht durch $2P_+$, durch den Impuls frei sich bewegender Partikel und nicht durch den auf ein festes Flächenstück übertragenen Impuls. Dieser Unterschied kann Diskrepanzen zwischen Theorie und Beobachtung zur Folge haben.

Literatur

[1] BECKER, W.: Sterne und Sternsysteme. Dresden u. Leipzig 1950.
[2] KHINCHIN, A. J.: Mathematical Foundations of Statistical Mechanics. New York 1949.
[3] KURTH, R.: Das mittlere Molekulargewicht der Sternmaterie. Experientia **10**, 363 (1954).
[4] KURTH, R.: Das Ergodenproblem der klassischen statistischen Mechanik. Z. f. Naturforschung **13a**, 110 (1958).
[5] KURTH, R.: Das Anfangswertproblem der statistischen Mechanik. J. of Math. and Mech. **7**, 29 (1958).
[6] NOLL, W.: Die Herleitung der Grundgleichungen der Thermomechanik der Kontinua aus der statistischen Mechanik. J. of Rational Mech. and Analysis **4**, 627 (1955).

The University, Manchester

(Eingegangen am 5. Mai 1958)