

## Zur quantenmechanischen Begründung des zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre.

Von **O. Klein** in Stockholm.

(Eingegangen am 25. Juli 1931.)

Mit Hilfe der von Dirac eingeführten statistischen Dichtematrix werden Sätze abgeleitet für Gesamtheiten von quantenmechanischen Systemen, die denjenigen von Gibbs gegebenen Sätzen entsprechen, welche der mechanischen Erklärung der thermodynamischen Irreversibilität zugrundegelegt wurden.

*Einleitung.* Obgleich die quantenmechanische Begründung des zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre schon in mehreren interessanten Arbeiten von verschiedenen Verfassern bearbeitet wurde<sup>1)</sup>, so dürfte dieser Gegenstand doch kaum eine der klassischen mechanischen Begründung dieses Hauptsatzes in der von Gibbs gegebenen Darstellung entsprechende übersichtliche, allgemeine Behandlung gefunden haben, wie es bei der Abklärung der physikalischen Deutung der Quantenmechanik, die wir den von Heisenberg gegebenen Unsicherheitsrelationen und besonders den prinzipiellen Untersuchungen Bohrs<sup>2)</sup> über die Stellung der klassischen Begriffe in der Quantentheorie verdanken, zu wünschen wäre. Die Hilfsmittel für eine einfachere Begründung der in dem zweiten Hauptsatz ausgedrückten Irreversibilität der Wärmeevorgänge dürften auch in der von Dirac<sup>3)</sup> gegebenen durchsichtigen Formulierung der Grundlagen der Quantenstatistik vorliegen. Als ein Versuch zu einer solchen vereinfachten Darstellung in möglichst nahem Anschluß an das Buch von Gibbs möge es erlaubt sein, auf dieses Thema zurückzukommen, wobei es nicht zu vermeiden war, daß vieles, was in den genannten Arbeiten schon so klar wie möglich ausgesprochen wurde, des Zusammenhangs wegen wiederholt wird.

§ 1. *Vorbereitende Bemerkungen zur statistischen Mechanik.* Nach Gibbs<sup>4)</sup> wird das statistische Verhalten einer Gesamtheit von ab-

<sup>1)</sup> L. W. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London (A) **119**, 689, 1928; W. Pauli, Festschrift zum 60. Geburtstage Arnold Sommerfeld, S. 30, 1928; J. v. Neumann, ZS. f. Phys. **57**, 30, 1929.

<sup>2)</sup> N. Bohr, Atomtheorie und Naturbeschreibung. Berlin 1931. Im folgenden als A. und N. zitiert.

<sup>3)</sup> P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Soc., Oktober 1928. 1923, § 5. Siehe auch N. Bohr, Atomic stability, Nature, im Erscheinen, wo das Verhältnis der thermodynamischen Statistik zu der allgemein statistischen Beschreibungsweise der Quantentheorie berührt wird.

<sup>4)</sup> W. Gibbs, Statistische Mechanik, erstes Kapitel. Im folgenden wird die deutsche Übersetzung von A. Zermelo, Leipzig 1905, zitiert.

geschlossenen mechanischen Systemen auf die Betrachtung einer Phasenwahrscheinlichkeit  $P$  zurückgeführt, eine Funktion der das System beschreibenden kanonischen Variablen, mit deren Hilfe der Mittelwert  $\bar{x}$  irgendeiner Größe  $x$  in der Gesamtheit durch die Formel

$$\bar{x} = \int x P d\lambda \quad (1)$$

gebildet wird, wo  $d\lambda$  ein Phasenraumelement bedeutet und die Integration über den ganzen Wertbereich der betreffenden kanonischen Variablen zu erstrecken ist. Die Abhängigkeit der Phasenwahrscheinlichkeit von der Zeit  $t$  wird dabei durch die Gleichung

$$\frac{dP}{dt} = (H, P) \quad (2)$$

geregelt, wo  $H$  die zum System gehörige Hamiltonfunktion bedeutet, während  $(H, P)$  die Poissonsche Klammer der Größen  $H$  und  $P$  bezeichnet. Die Ableitung dieser Gleichung beruht bekanntlich allein auf der für die ganze statistische Mechanik fundamentalen Annahme, daß die Bewegungen des Systems durch Hamiltonsche Gleichungen beschrieben werden können.

Gibbs<sup>1)</sup> schließt nun, daß der Mittelwert des Wahrscheinlichkeitsexponenten  $\eta = \log P$  in einer Gesamtheit von abgeschlossenen mechanischen Systemen, die einen endlichen Bereich des Phasenraums erfüllt, im allgemeinen im Laufe der Zeit abnehmen wird, wodurch eine gleichmäßigere Verteilung im Phasenraum resultiert. Aus diesem Satz ergibt sich dann eine Begründung für das thermodynamische Verhalten eines Systems, das thermisch von der Umgebung isoliert ist. Insbesondere wird die Zunahme der Entropie bei irreversiblen Prozessen auf die eben erwähnte Abnahme von  $\eta$  zurückgeführt. Um auch solche Vorgänge mit einzubeziehen, wo dem System Wärme zu- oder abgeführt wird, betrachtet Gibbs eine Gesamtheit von paarweise lose gekoppelten Systemen, indem er den Satz heranzieht, der aus den allgemeinen Eigenschaften der Phasenwahrscheinlichkeit abgeleitet wird, daß die Summe der mittleren Wahrscheinlichkeitsexponenten der beiden Teilsysteme kleiner oder höchstens gleich dem mittleren Wahrscheinlichkeitsexponenten für das Gesamtsystem ist.

Bei dem Beweis des eben erwähnten Satzes von der Abnahme des durchschnittlichen Wahrscheinlichkeitsexponenten begegnet man bekanntlich einer von Gibbs<sup>2)</sup> ausführlich erläuterten begrifflichen Schwierigkeit,

<sup>1)</sup> W. Gibbs, l. c. 12., 13. und 14. Kapitel.

<sup>2)</sup> W. Gibbs, l. c. 12. Kapitel.

die nahe mit der prinzipiellen Reversibilität der mechanischen Vorgänge zusammenhängt, und die darin zum Vorschein kommt, daß die mit Hilfe von (2) berechnete Änderung dieser Größe gleich Null ist. Wie Gibbs zeigte, haben wir es hier mit einem Paradoxon von ähnlicher Art zu tun wie bei dem Zerrühren einer gefärbten Flüssigkeit in einer farblosen Flüssigkeit unter Vernachlässigung der Diffusion, wo streng genommen keine Ausgleichung der Farbe stattfindet, da jeder Flüssigkeitsteil entweder stets gefärbt oder stets farblos bleibt. Die gefärbten Teile werden aber die farblosen Teile allmählich in so verwickelter Weise durchdringen, daß ein Auge von begrenztem Auflösungsvermögen den Vorgang als eine Vermischung auffassen wird. Obgleich der Widerspruch also praktisch gelöst ist, da es in Wirklichkeit nie auf eine mathematisch strenge Definition der Verteilung im Phasenraum ankommen kann und wir es also mit einer befriedigenden Beantwortung der Boltzmannschen Fragestellung zu tun haben, so dürfte doch eben die Quantentheorie, wie von verschiedenen Seiten betont wurde<sup>1)</sup>, in dieser Hinsicht einen Fortschritt bewirken, indem die prinzipielle Einschränkung der Definitions- und Beobachtungsmöglichkeiten der mechanischen Größen in dieser Theorie dem Begriff des Phasenraums die genügende Unschärfe verleiht, um Paradoxien der erwähnten Art von vornherein auszuschließen. Daß es hierdurch möglich wird, der thermodynamischen Irreversibilität adäquateren Ausdruck zu geben, sieht man schon, ohne die strengere Quantenmechanik heranzuziehen, wenn man die korrespondenzmäßige von Bohr<sup>2)</sup> gegebene Fassung der Quantenstatistik betrachtet, wo von stationären Zuständen von Atomsystemen die Rede ist, deren Verhalten mit periodischen oder mehrfachperiodischen Bewegungen korrespondiert. Während hierbei den Wirkungsgrößen bestimmte Werte zukommen, müssen die kanonisch konjugierten Winkelvariablen dem Wesen der Bohrschen Theorie nach als völlig unbestimmt betrachtet werden. In dieser Theorie kann es demnach nur sinngemäß sein, mit dem Mittelwert der Phasenwahrscheinlichkeit über die Winkelvariablen zu rechnen. Läßt man diesen Mittelwert überall an die Stelle der Phasenwahrscheinlichkeit treten, so ist es in der Tat leicht, den betreffenden Satz von der Abnahme des durchschnittlichen Wahrscheinlichkeitsexponenten für beliebige Änderungen zu beweisen, bei denen der mehrfachperiodische Charakter der Bewegung gewahrt bleibt. Obwohl eine solche mechanische Berechnung der Änderungen eines Atomsystems

<sup>1)</sup> Vgl. die in der Fußnote 1, S. 767 zitierten Arbeiten.

<sup>2)</sup> N. Bohr, Über die Quantentheorie der Linienspektren. Braunschweig 1923. S. 16f. Die Grundpostulate der Quantentheorie. ZS. f. Phys. **13**, 117, 1923, § 5.

nicht sinnvoll ist, da sie im allgemeinen zu nicht ganzzahligen Werten der Quantenzahlen führen würde, so bildet sie doch, wie wir sehen werden, ein genaues Analogon zu der quantenmechanischen Behandlung dieser Frage, wie denn überhaupt die wesentlichen Züge der Quantentheorie der Periodizitätssysteme in der von Heisenberg gegebenen strengen Fassung des Korrespondenzprinzips bewahrt bleiben. Ehe wir auf diese Frage zurückkommen, müssen wir erst etwas näher auf die Begriffsbildungen eingehen, die der quantenmechanischen Behandlung der thermodynamischen Statistik zugrunde liegen.

§ 2. *Vorbereitende Bemerkungen zur Quantenstatistik.* Nach Dirac<sup>1)</sup> kann das statistische Verhalten einer Gesamtheit von abgeschlossenen quantenmechanischen Systemen auf die Betrachtung einer Dichtematrix  $\rho$  zurückgeführt werden, die der Phasenwahrscheinlichkeit  $P$  entspricht. Man gelangt zu dieser Dichtematrix von der bekannten Regel aus, daß der Mittelwert einer quantenmechanischen Größe in irgendeinem Zustand des Systems durch das auf diesen Zustand bezügliche Diagonalelement in einer Matrixdarstellung der betreffenden Größe vorgestellt wird, in der die einen solchen Zustand kennzeichnenden Größen als Diagonalmatrizen gewählt sind. Nimmt man für  $\rho$  eine Matrix, wo in der genannten Matrixdarstellung das auf den in Frage stehenden Zustand bezügliche Diagonalelement gleich 1 ist, während alle übrigen Elemente verschwinden, so ergibt sich die für kanonische Transformationen invariante Darstellung des fraglichen Mittelwertes

$$\bar{x} = Sp(x\rho), \quad (3)$$

wo  $Sp(x\rho)$  die Spur (d. h. die Summe der Diagonalglieder) der Matrix  $x\rho$  bezeichnet. Ferner gilt für die Zeitabhängigkeit von  $\rho$  die Gleichung

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{i}{h}(H\rho - \rho H), \quad (4)$$

wo  $H$  die Matrix der Hamiltonschen Funktion des quantenmechanischen Systems bezeichnet, während  $h$  das mit  $2\pi$  dividierte Plancksche Wirkungsquantum und  $i$  die  $\sqrt{-1}$  bedeutet, eine Beziehung, die gewissermaßen das korrespondenzmäßige Analogon zu (1) bildet.

In der thermodynamischen Statistik werden wir im allgemeinen die Dichte  $\rho$  nicht wirklich kennen; dies wird nur dann der Fall sein, wenn wir den Zustand des Systems genau angeben können. Eine vom thermodynamischen Standpunkt wohldefinierte Versuchsanordnung wird uns im allgemeinen nur sagen können, daß sich das System in einem von mehreren

<sup>1)</sup> P. A. M. Dirac, l. c.

möglichen Zuständen befinden wird, welche Kenntnis einer statistischen Gesamtheit von Systemen entspricht, worin die Verteilung der Systeme über die verschiedenen Zustände von den Diagonalgliedern der Dichtematrix  $\rho$  angegeben wird, deren Summe der Definition von  $\rho$  nach eben gleich 1 ist. Von den nichtdiagonalen Gliedern von  $\rho$  können wir dabei nur sagen, daß sie im Mittel wegfallen, wie dies der allgemeinen Nichtbeobachtbarkeit der Phasen der „Wellenfunktionen“ entspricht<sup>1)</sup>. Wenn wir in (3) noch über die eben genannten Phasen mitteln und uns außerdem der Einfachheit wegen auf diskrete Zustände beschränken<sup>2)</sup>, so können wir in der Tat schreiben

$$\bar{x} = \sum_m (m | x | m) P_m; \quad (5)$$

wo  $m$  die zur Numerierung der Zustände benutzte Quantenzahl bezeichnet, während  $P_m$  gleich dem Diagonalglied  $(m | \rho | m)$  der Dichtematrix ist.

Es mag hier auf einen Unterschied in dem Verhalten der Matrix  $\rho$  der klassischen Größe  $P$  gegenüber hingewiesen werden, der für das Verständnis der in Frage stehenden Methode nicht unwesentlich zu sein scheint. Während in der statistischen Mechanik bei einem konservativen System eine stationäre Verteilung nach (2) einer Phasenverteilung  $P$  entspricht, die ein Integral der Bewegungsgleichungen ist, so befriedigt ein Integral der quantenmechanischen Bewegungsgleichungen zwar die Gleichung (4), aber nicht die aus der Definition folgende Beziehung, daß  $\rho$  eine hermitesche Matrix sein muß, mit den Eigenwerten Eins und Null. Wenn wir das durch Gleichung (5) ausgedrückte Verfahren näher mit der klassischen Theorie vergleichen wollen, müssen wir, wie erwähnt, ein Periodizitätssystem betrachten, das mit Hilfe von Wirkungsgrößen und Winkelvariablen beschrieben wird. Während hierbei die Matrix  $\rho$  der Phasenwahrscheinlichkeit  $P$  entspricht, haben wir es bei den  $P_m$  mit dem Analogon zu der über die Winkelvariablen gemittelten Phasenwahrscheinlichkeit zu tun. Wir sehen, wie das fragliche Verfahren in der Tat so nahe wie möglich der von Bohr entwickelten korrespondenzmäßigen Darstellung der Quantenstatistik entspricht. Wenn man für die Übergänge von einem stationären Zustand in einen anderen Reaktionsgesetze vom Einsteinschen Typus annimmt, die sich bekanntlich unter ziemlich

<sup>1)</sup> Vgl. N. Bohr, A. u. N., S. 53 f.

<sup>2)</sup> Obgleich diese Beschränkung hier, wo es nur auf den Nachweis einer prinzipiellen Reversibilität im thermodynamischen Sinne ankommt, ohne Bedeutung sein dürfte, so scheint eine Verallgemeinerung der Betrachtungen auf kontinuierliche Zustände in anderer Beziehung ein Problem von beträchtlichem Interesse darzubieten.

allgemeinen Bedingungen aus der Quantenmechanik ableiten lassen, wobei die Mittelung über die Phasen der Wellenfunktionen eine hervortretende Rolle spielt, so ergibt sich, wie Pauli nachgewiesen hat, eine völlige Übereinstimmung mit den Forderungen des zweiten Hauptsatzes<sup>1)</sup>. Wie wir nun zeigen wollen, läßt sich ein entsprechendes Resultat aus den behandelten allgemeinen Eigenschaften der Größen  $P_m$  ableiten.

§ 3. *Abnahme des mittleren Wahrscheinlichkeitsexponenten bei Gesamtheiten von abgeschlossenen Systemen.* Zu diesem Zweck suchen wir die Beziehung auf, die zwischen den statistischen Erwartungen bestehen muß, die man an zwei Versuchsanordnungen stellen kann, wenn das System immerwährend abgeschlossen ist, d. h. quantenmechanischen Bewegungsgleichungen genügt, deren Hamiltonsche Funktion nur zum System gehörige Matrixgrößen enthält. Zu jeder Versuchsanordnung gehört ja im allgemeinen eine besondere Reihe von Zuständen, so daß die zweite Versuchsanordnung im allgemeinen eine andere Matrixdarstellung von  $\varrho$  verlangt als die erstere, die jedoch stets durch eine *kanonische Transformation* mit der vorigen Matrixdarstellung zusammenhängt. Nach (4) gilt dies auch dann, wenn sich die beiden Versuchsanordnungen auf verschiedene Zeiten beziehen. Es handelt sich also bei der zweiten Versuchsanordnung um eine statistische Gesamtheit, in der ein Mittelwert durch die Formel

$$\bar{x} = \sum_{\mu} (\mu | x | \mu) P_{\mu} \quad (5a)$$

dargestellt wird, wo  $P_{\mu} = \overline{(\mu | \varrho | \mu)}$ , und die durch die Zahl  $\mu$  gekennzeichnete Matrixdarstellung eventuell die frühere, aber auf die andere Zeit bezügliche Matrixdarstellung sein kann. Es gilt nun

$$P_{\mu} = \overline{(\mu | \varrho | \mu)} = \sum_{m' m''} (\mu | m') \overline{(m' | \varrho | m'')} (m'' | \mu)$$

oder

$$P_{\mu} = \sum_m |(\mu | m)|^2 P_m, \quad (6)$$

wo die Striche eine Mittelwertbildung nach den Phasen von  $(m' | \varrho | m'')$  andeuten, bei der die nichtdiagonalen Elemente dieser Matrix wegfallen. Die kanonischen Transformationsfunktionen erfüllen dabei folgende Beziehungen

$$\sum_m (\mu' | m) (m | \mu'') = \delta_{\mu' \mu''}, \quad \sum_{\mu} (m' | \mu) (\mu | m'') = \delta_{m' m''}. \quad (7)$$

<sup>1)</sup> W. Pauli, l. c.

Wir untersuchen nun die Veränderung des mittleren Wahrscheinlichkeitsexponenten  $\sum_m P_m \log P_m$  bei der Transformation (6). Dazu benutzen wir die folgende Hilfsfunktion<sup>1)</sup>

$$Q_{m\mu} = P_m (\log P_m - \log P_\mu) - P_m + P_\mu, \quad (8)$$

welche für  $P_m = P_\mu$  verschwindet, für alle anderen positiven Werte von  $P_m$  und  $P_\mu$  jedoch, wie man leicht sieht, größer als Null ist. Multiplizieren wir beiderseits mit  $|(\mu/m)|^2$  und summieren nach  $m$  und  $\mu$ , so ergibt sich mit Rücksicht auf (6) und (7)

$$\sum_{m\mu} |(\mu/m)|^2 Q_{m\mu} = \sum_m P_m \log P_m - \sum_\mu P_\mu \log P_\mu. \quad (9)$$

Auf Grund der erwähnten Eigenschaften der Funktion  $Q_{m\mu}$  kann die rechte Seite der letzten Gleichung nie negativ sein und nur dann verschwinden, wenn jedem  $P_m$  ein gleich großes  $P_\mu$  entspricht, was bei beliebigen  $P_m$  nur für adiabatische Änderungen der Fall ist, wo ein Zustand des Anfangssystems eindeutig in einen Zustand des Endsystems übergeführt wird. Sind dagegen die  $P_m$  anfänglich alle gleich, so wird diese Gleichverteilung erhalten bleiben. Dasselbe gilt, wenn die Zustände in Gruppen zerfallen, so daß jede Gruppe des Anfangssystems eindeutig in eine entsprechende Gruppe des Endsystems übergeht, wenn innerhalb jeder Gruppe anfänglich Gleichverteilung herrschte. Im allgemeinen wird jedoch die Gesamtheit unter Abnahme des mittleren Wahrscheinlichkeitsexponenten einer gleichmäßigeren Verteilung zustreben, wie es der Irreversibilität der Wärmeprozesse entspricht.

*§ 4. Zusammengesetzte Systeme.* Um eine hinreichende Grundlage für die rationelle Begründung des zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre zu gewinnen, müssen wir indessen auch hier den Fall betrachten, wo das uns interessierende System einen Teil eines größeren abgeschlossenen Systems bildet. Ein aus zwei Teilen zusammengesetztes System können wir, wenn wir uns auf den Fall diskreter Zustände beschränken, mittels zweier Quantenzahlen  $m_1$  und  $m_2$  beschreiben, die sich auf je eines der beiden Teilsysteme beziehen. Eine Größe  $x$ , die zu dem ersten Teilsystem gehört, wird man nun folgendermaßen als Matrix darstellen können

$$(m'_1 m'_2 | x | m''_1 m''_2) = \delta_{m'_2 m''_2} (m'_1 | x | m''_1).$$

<sup>1)</sup> Vgl. W. Gibbs, l. c. S. 138, wo eine entsprechende Funktion in ähnlicher Weise verwendet wird.

Nach (3) wird man folglich schreiben können

$$\bar{x} = \sum_{m_1 m_1' m_2} (m_1 | x | m_1') (m_1' m_2 | \varrho | m_1 m_2) = Sp(x \varrho_1),$$

wo  $\varrho_1$  eine nur von  $m_1$  abhängige Matrix bedeutet, deren Elemente gegeben sind durch

$$(m_1' | \varrho_1 | m_1'') = \sum_{m_2} (m_1' m_2 | \varrho | m_1'' m_2). \quad (10a)$$

Ebenso definieren wir eine auf das zweite Teilsystem bezügliche Dichtematrix  $\varrho_2$  durch

$$(m_2' | \varrho_2 | m_2'') = \sum_{m_1} (m_1 m_2' | \varrho | m_1 m_2''). \quad (10b)$$

Bezeichnen wir ähnlich wie vorhin die Diagonalglieder der drei Dichten  $\varrho$ ,  $\varrho_1$  und  $\varrho_2$  bzw. mit  $P_{m_1 m_2}$ ,  $P_{m_1}$  und  $P_{m_2}$ , so gilt also

$$P_{m_1} = \sum_{m_2} P_{m_1 m_2}, \quad P_{m_2} = \sum_{m_1} P_{m_1 m_2} \quad (11)$$

und

$$\sum_{m_1} P_{m_1} = \sum_{m_2} P_{m_2} = \sum_{m_1 m_2} P_{m_1 m_2} = 1. \quad (12)$$

Man hat nun ähnlich wie oben

$$P_{m_1 m_2} (\log P_{m_1 m_2} - \log P_{m_1} \cdot P_{m_2}) - P_{m_1 m_2} + P_{m_1} \cdot P_{m_2} \geq 0,$$

oder

$$\sum_{m_1 m_2} P_{m_1 m_2} \log P_{m_1 m_2} \geq \sum_{m_1} P_{m_1} \log P_{m_1} + \sum_{m_2} P_{m_2} \log P_{m_2}.$$

Es folgt also, daß der mittlere Wahrscheinlichkeitsexponent des Gesamtsystems mindestens gleich der Summe der mittleren Wahrscheinlichkeitsexponenten der Teilsysteme ist. Gleichheit tritt nur dann ein, wenn für alle  $m_1$  und  $m_2$

$$P_{m_1 m_2} = P_{m_1} \cdot P_{m_2},$$

was eine Unabhängigkeit der Systeme sowohl in statistischer wie in quantenmechanischer Hinsicht — nämlich wenn diese Unabhängigkeit fortbestehen soll — bedeutet<sup>1)</sup>.

§ 5. *Schlußbemerkungen.* Wir sind hiermit zu Sätzen gelangt, die denjenigen Sätzen entsprechen, die Gibbs seiner statistischen Erläuterung des zweiten Hauptsatzes zugrunde gelegt hat und können für das weitere auf das Gibbsche Buch verweisen. Während, wie wir gesehen haben, die Quantentheorie gewisse formale Schwierigkeiten vermeidet, welche der mechanischen Erklärung der thermodynamischen Irreversibilität an-

<sup>1)</sup> Es sei darauf hingewiesen, daß nur in diesem Falle  $\varrho_1$  und  $\varrho_2$  die für abgeschlossene Systeme gültige Bedingung erfüllen, daß die Eigenwerte Null oder Eins sind.

hafteten, dürften immer noch gewisse Mängel bestehen, was die theoretische Darstellung der Wärmeerscheinungen betrifft. So verlangt wohl die Stabilität des Wärmegleichgewichts, daß eine sogenannte adiabatische Änderung eines thermischen Systems ein bestehendes Gleichgewicht nicht aufhebt, wenngleich dieses nicht mit dem zweiten Hauptsatz in Widerspruch stehen würde. Es ist jedoch wohlbekannt, daß die kanonische Verteilung, die in der statistischen Mechanik ein Temperaturgleichgewicht repräsentiert, keineswegs eine solche Stabilität hat. In der Quantentheorie ist das nicht anders; denn da eine adiabatische Änderung dem Ehrenfestschen Prinzip entsprechend die Verteilung der Systeme über die verschiedenen Zustände ungeändert läßt, die Energien sich aber im allgemeinen verschiedenartig ändern, so wird eine kanonische Verteilung in eine Verteilung übergehen, in der zwar der mittlere Wahrscheinlichkeitsexponent seinen ursprünglichen Wert beibehalten hat, die aber nicht kanonisch ist. Nun dürften in der klassischen Theorie und auch in der Quantentheorie kleine Unbestimmtheiten in der Definition der äußeren Bedingungen (etwa kleine Unebenheiten der Gefäßwände, die von System zu System der Gesamtheit variieren) genügen, um den kanonischen Charakter der Verteilung zu wahren. Es ist daher vielleicht nicht unberechtigt zu erwarten, daß eine zukünftige Verallgemeinerung der Quantensymbolik unter Berücksichtigung der Unteilbarkeit des Elektrizitätsquantums in der erwähnten Beziehung einen noch innigeren Anschluß an die klassische Thermodynamik erlauben wird, als wir ihn in der jetzigen Theorie haben können. Ebenso wenig wie es bei der Begründung der prinzipiellen Irreversibilität der Wärmevorgänge auf den Wert des Planckschen Wirkungsquantums ankommt, ebensowenig kann wohl aber in dem erwähnten Zusammenhang die Größe des elektrischen Elementarquantums eine Rolle spielen. In beiden Fällen werden wir es nur mit den prinzipiellen Grenzen, die der Beobachtung der mechanischen Größen gesetzt sind, zu tun haben.

Der Verfasser möchte gern bei dieser Gelegenheit Herrn Prof. N. Bohr für lehrreiche Gespräche über statistische und quantentheoretische Fragen einen herzlichen Dank aussprechen. Auch Herrn Dozent I. Waller möchte ich für sein anregendes Interesse an dieser kleinen Untersuchung bestens danken.

*Stockholm*, Stockholms Högskolans mekaniska institution, Juli 1931.

---