

## The odd couple: Boltzmann, Planck and the application of statistics to physics (1900–1913)

Massimiliano Badino\*

Max-Planck-Institut für Wissenschaftsgeschichte, Boltzmannstrasse 22, 14195 Berlin, Germany

Received 21 November 2008, accepted 8 January 2009 by U. Eckern

Published online 2 March 2009

**Key words** Planck, Boltzmann, statistics, quantum theory.

**PACS** 01.65.+g

In the last forty years a vast scholarship has been dedicated to the reconstruction of Planck's theory of black-body radiation and to the historical meaning of quantization. Since the introduction of quanta took place for combinatorial reasons, Planck's understanding of statistics must have played an important role. In the first part of this paper, I sum up the main theses concerning the status of the quantum and compare the arguments supporting them. In the second part, I investigate Planck's usage of statistical methods and the relation to Boltzmann's analogous procedure. I will argue that this way of attacking the problem is able to give us some interesting insights both on the theses stated by the historians and on the general meaning of Planck's theory.

© 2009 WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim

### 1 Introduction: A vexed problem

In his epoch-making paper of December 1900 on blackbody radiation, [35, 40, pp. 698–706] for the first time Max Planck (1858–1947) made use of combinatorial arguments. Although it was a difficult step to take, a real “act of desperation” as he would later call it, Planck pondered it deeply and never regretted it. As he wrote to Max von Laue (1879–1960) on 22 March 1934: “My maxim is always this: consider every step carefully in advance, but then, if you believe you can take responsibility for it, let nothing stop you.” [17, p. 5].

The difficulty involved in this step was the adoption of a way of reasoning that Planck had been opposing for a long time: Ludwig Boltzmann's (1844–1906) statistical approach. However, Planck's application of statistics to the particular problem of finding the spectral distribution of cavity radiation seems to bear only partial resemblance to Boltzmann's original arguments and the opinions of the scholars are split about the interpretation of the relation between Planck's and Boltzmann's procedure.

For discussion's sake, I sort out three basic kinds of outlooks, which I term the discontinuity thesis, the continuity thesis and the weak thesis. According to the discontinuity thesis Planck worked from the very beginning with discrete elements of energy. As early as 1962, Martin Klein, in a series of seminal papers [23–26], argued explicitly that in December 1900 Planck introduced the quantization of energy even though he might have not been perfectly aware of the consequences. In recent years, Res Jost has polemically endorsed Klein's classical thesis [19, 28].

A different outlook emerged in 1978 when Thomas Kuhn [27, 30, 31] claimed that in December 1900 Planck was thinking in terms of continuous energy and that the elements were merely a ‘shortcut’ for continuous distribution over energy (or phase space) cells. For Kuhn, the discontinuity entered physics as late as 1905–1906 through the work of Paul Ehrenfest (1880–1933) and Albert Einstein (1879–1955). I will call this claim the continuity thesis. Both the discontinuity and the continuity thesis argue, in opposite directions, that Planck was definitely committed on the reality of quantum. In a sense also Olivier Darrigol

\* E-mail: mbadino@mpiwg-berlin.mpg.de, Phone: +49 (0)30 22667 158, Fax: +49 (0)30 22667 299

[9, 10] can be numbered among the upholders of the continuity thesis, even though his position points less straightforwardly to a clear commitment [11, 12].

Recently, the advocates of the weak thesis have claimed that this ascription of commitment is unjustified because Planck restrained himself from taking a clear stand on the status of quantum. The reasons for this absence of decision might be different. Allan Needell, for instance, has convincingly argued that the issue was simply out of the range of Planck's interests. The exact behavior of the resonator belongs to a domain of phenomena, namely the micro-phenomena, which Planck was unwilling to investigate. Hence, the question whether the resonator absorbs and emits continuously or discontinuously was irrelevant in Planck's general approach [33].

A similar contention is shared by Peter Galison [14] who maintains that, in general, it is not wise to ascribe strong commitments to scientists working in a period of scientific crisis. More recently, Clayton Gearhart [16] has suggested another option for the supporters of the weak thesis, holding that, even if interested in the issue of the quantization of energy, for various reasons Planck was unable or unwilling to take a plain position in his printed writings while "he was often more open in discussing their implication in his correspondence" [16, p. 192]. For Gearhart what Planck lacked was a concluding argument to make up his mind in one way or the other. Similarly, Elizabeth Garber [15] stressed some ambiguities in Planck's work when she claimed that his theory escaped the pivotal point: the mechanism of interaction between matter and radiation.

Most significantly, these scholars changed the direction of the debate by claiming that the 'did he or didn't he' question is not the important one. The arguments they brought in order to dismiss the continuity/discontinuity dichotomy eventually suggested new and more fruitful issues.

In this long debate the statistical arguments have played a central role. Literally interpreted, Planck's statements in December 1900 seem to suggest a counting procedure that introduces discontinuous energy elements. In fact, one of Klein's main arguments consists in showing how remarkably Planck's use of combinatorials diverges from Boltzmann's and in hinting that this is the mark of the quantization of energy [23].

On the contrary, both Kuhn and Darrigol endeavored to show that the dissimilarities are only superficial or irrelevant. In particular, Kuhn argued that Planck's counting procedure is perfectly consistent with Boltzmann's interpretation based on energy cells and that we need not take Planck's statements too literally and instead must read them in the close historical context of his research program. He found that a discontinuous view of energy was too drastic a step to be justified by a statistical argument only.

This paper aims to contribute to these discussions by analyzing Planck's use and interpretation of statistics. I argue that a deep investigation of this particular issue provides new insights and support to the weak thesis. The argument is articulated in two steps. First I discuss in detail some technical aspects of Planck's statistics and conclude that (1) statistical formalism can be physically interpreted in different ways and (2) Planck followed Boltzmann's original procedure as close as possible. Even though both these conclusions were implicit in Kuhn's analysis, my argument takes a different direction.

For they do not entail the continuity thesis as Kuhn argues. Instead, I suggest that precisely in the neutrality of the formalism Planck saw the major advantage of the new approach. Indeed, he could easily integrate the combinatorial formalism in his overall project of deriving the radiation law without hypotheses on the interaction between matter and radiation just because this formalism does not demand any specific assumption on the micro-process at work during the energy exchange. Thus Planck's uncommitted position resulted from the interplay between the formal features of statistical arguments and his general attitude toward statistics.

In the second part I provide some arguments to endorse this reading. In particular I look at the way in which Planck interpreted the role of statistical considerations in physics and I compare this interpretation to Boltzmann's position on the same issue. The analysis shows that, contrary to Boltzmann, Planck did not consider statistical arguments as effective tools to explore the micro-world.

*Zur Theorie des Gesetzes  
der Energieverteilung im Normalspectrum;  
von M. Planck.*

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. December 1900.)

(Vgl. oben S. 235.)

M. H.! Als ich vor mehreren Wochen die Ehre hatte, Ihre Aufmerksamkeit auf eine neue Formel zu lenken, welche mir geeignet schien, das Gesetz der Verteilung der strahlenden Energie auf alle Gebiete des Normalspectrums auszudrücken<sup>1)</sup>, gründete sich meine Ansicht von der Brauchbarkeit der Formel, wie ich schon damals ausführte, nicht allein auf die anscheinend gute Uebereinstimmung der wenigen Zahlen, die ich Ihnen damals mitteilen konnte, mit den bisherigen Messungsergebnissen<sup>2)</sup>, sondern hauptsächlich auf den einfachen Bau der Formel und insbesondere darauf, dass dieselbe für die Abhängigkeit der Entropie eines bestrahlten monochromatisch schwingenden Resonators von seiner Schwingungsenergie einen sehr einfachen logarithmischen Ausdruck ergibt, welcher die Möglichkeit einer allgemeinen Deutung jedenfalls eher zu versprechen schien, als jede andere bisher in Vorschlag gebrachte Formel, abgesehen von der WIEN'schen, die aber durch die Thatsachen nicht bestätigt wird.

Entropie bedingt Unordnung, und diese Unordnung glaubte ich erblicken zu müssen in der Unregelmässigkeit, mit der auch im vollkommen stationären Strahlungsfelde die Schwingungen des Resonators ihre Amplitude und ihre Phase wechseln, sofern man Zeitepochen betrachtet, die gross sind gegen die Zeit einer Schwingung, aber klein gegen die Zeit einer Messung. Die constante Energie des stationär schwingenden Resonators

1) M. PLANCK, Verhandl. der Deutschen Physikal. Gesellsch. 2. p. 202. 1900.

2) Inzwischen haben die Herren H. RUBENS und F. KURLBAUM (Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin vom 25. October 1900, p. 929) für sehr lange Wellen eine directe Bestätigung gegeben.

ist danach nur als ein zeitlicher Mittelwert aufzufassen, oder, was auf dasselbe hinauskommt, als der augenblickliche Mittelwert der Energien einer grossen Anzahl von gleichbeschaffenen Resonatoren, die sich im nämlichen stationären Strahlungsfelde weit genug entfernt voneinander befinden, um sich nicht gegenseitig direct zu beeinflussen.

Da somit die Entropie eines Resonators durch die Art der gleichzeitigen Energieverteilung auf viele Resonatoren bedingt ist, so vermutete ich, dass sich diese Grösse durch Einführung von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen, deren Bedeutung für den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik Hr. L. BOLTZMANN<sup>1)</sup> zuerst aufgedeckt hat, in die elektromagnetische Theorie der Strahlung würde berechnen lassen müssen. Diese Vermutung hat sich bestätigt; es ist mir möglich geworden, einen Ausdruck für die Entropie eines monochromatisch schwingenden Resonators, und somit auch für die Verteilung der Energie im stationären Strahlungszustand, d. h. im Normalspectrum, auf deductivem Wege zu ermitteln, wobei es nur nötig wird, der von mir in die elektromagnetische Theorie eingeführten Hypothese der „natürlichen Strahlung“ eine etwas weitergehende Fassung zu geben als bisher. Ausserdem aber haben sich hierbei noch andere Beziehungen ergeben, die mir für weitere Gebiete der Physik und auch der Chemie von erheblicher Tragweite zu sein scheinen.

Indessen liegt mir heute nicht sowohl daran, jene Deduction, welche sich auf die Gesetze der elektromagnetischen Strahlung, der Thermodynamik und der Wahrscheinlichkeitsrechnung stützt, hier systematisch in allen Einzelheiten durchzuführen, als vielmehr daran, Ihnen den eigentlichen Kernpunkt der ganzen Theorie möglichst übersichtlich darzulegen, und dies kann wohl am besten dadurch geschehen, dass ich Ihnen hier ein neues, ganz elementares Verfahren beschreibe, durch welches man, ohne von einer Spectralformel oder auch von irgend einer Theorie etwas zu wissen, mit Hülfe einer einzigen Naturconstanten die Verteilung einer gegebenen Energiemenge auf die einzelnen Farben des Normalspectrums, und dann mittels einer zweiten Naturconstanten auch die Temperatur dieser

1) L. BOLTZMANN, namentlich Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien (II) 76. p. 373. 1877.

Energiestrahlung zahlenmässig berechnen kann. Es wird Ihnen bei dem anzugebenden Verfahren manches willkürlich und umständlich erscheinen, aber ich lege hier, wie gesagt, nicht Wert auf den Nachweis der Notwendigkeit und der leichten praktischen Ausführbarkeit, sondern nur auf die Klarheit und Eindeutigkeit der gegebenen Vorschriften zur Lösung der Aufgabe.

In einem von spiegelnden Wänden umschlossenen diathermanen Medium mit der Lichtfortpflanzungsgeschwindigkeit  $c$  befinden sich in gehörigen Abständen voneinander eine grosse Anzahl von linearen monochromatisch schwingenden Resonatoren, und zwar  $N$  mit der Schwingungszahl  $\nu$  (pro Secunde),  $N'$  mit der Schwingungszahl  $\nu'$ ,  $N''$  mit der Schwingungszahl  $\nu''$  etc., wobei alle  $N$  grosse Zahlen sind. Das System enthalte eine gegebene Menge Energie: die Totalenergie  $E_t$ , in erg, die theils in dem Medium als fortschreitende Strahlung, theils in den Resonatoren als Schwingung derselben auftritt. Die Frage ist, wie sich im stationären Zustand diese Energie auf die Schwingungen der Resonatoren und auf die einzelnen Farben der in dem Medium befindlichen Strahlung verteilt und welche Temperatur dann das ganze System besitzt.

Zur Beantwortung dieser Frage fassen wir zuerst nur die Schwingungen der Resonatoren ins Auge, und erteilen ihnen versuchsweise bestimmte willkürliche Energien; nämlich den  $N$  Resonatoren  $\nu$  etwa die Energie  $E$ , den  $N'$  Resonatoren  $\nu'$  die Energie  $E'$  etc. Natürlich muss die Summe:

$$E + E' + E'' + \dots = E_0$$

kleiner sein als  $E_t$ . Der Rest  $E_t - E_0$  entfällt dann auf die im Medium befindliche Strahlung. Nun ist noch die Verteilung der Energie auf die einzelnen Resonatoren innerhalb jeder Gattung vorzunehmen, zuerst die Verteilung der Energie  $E$  auf die  $N$  Resonatoren mit der Schwingungszahl  $\nu$ . Wenn  $E$  als unbeschränkt teilbare Grösse angesehen wird, ist die Verteilung auf unendlich viele Arten möglich. Wir betrachten aber — und dies ist der wesentlichste Punkt der ganzen Berechnung —  $E$  als zusammengesetzt aus einer ganz bestimmten Anzahl endlicher gleicher Teile und bedienen uns dazu der Naturconstanten  $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$  [erg  $\times$  sec]. Diese Constante

mit der gemeinsamen Schwingungszahl  $\nu$  der Resonatoren multiplicirt ergibt das Energieelement  $\epsilon$  in erg, und durch Division von  $E$  durch  $\epsilon$  erhalten wir die Anzahl  $P$  der Energieelemente, welche unter die  $N$  Resonatoren zu verteilen sind. Wenn der so berechnete Quotient keine ganze Zahl ist, so nehme man für  $P$  eine in der Nähe gelegene ganze Zahl.

Nun ist einleuchtend, dass die Verteilung der  $P$  Energieelemente auf die  $N$  Resonatoren nur auf eine endliche ganz bestimmte Anzahl von Arten erfolgen kann. Jede solche Art der Verteilung nennen wir nach einem von Hrn. BOLTZMANN für einen ähnlichen Begriff gebrauchten Ausdruck eine „Complexion“. Bezeichnet man die Resonatoren mit den Ziffern 1, 2, 3 . . . bis  $N$ , schreibt diese der Reihe nach nebeneinander, und setzt unter jeden Resonator die Anzahl der auf ihn entfallenden Energieelemente, so erhält man für jede Complexion ein Symbol von folgender Form:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
7	38	11	0	9	2	20	4	4	5

Hier ist  $N=10$ ,  $P=100$  angenommen. Die Anzahl aller möglichen Complexionen ist offenbar gleich der Anzahl aller möglichen Ziffernbilder, die man auf diese Weise, bei bestimmtem  $N$  und  $P$ , für die untere Reihe erhalten kann. Um jedes Missverständnis auszuschliessen, sei noch bemerkt, dass zwei Complexionen als verschieden anzusehen sind, wenn die entsprechenden Ziffernbilder dieselben Ziffern, aber in verschiedener Anordnung, enthalten. Aus der Combinationslehre ergibt sich die Anzahl aller möglichen Complexionen zu

$$\frac{N \cdot (N+1) \cdot (N+2) \cdot \dots \cdot (N+P-1)}{1 \cdot 2 \cdot 3 \cdot \dots \cdot P} = \frac{(N+P-1)!}{(N-1)! P!}$$

und mit genügender Annäherung

$$= \frac{(N+P)^{N+P}}{N^N P^P}$$

Dieselbe Rechnung führen wir bei den Resonatoren der übrigen Gattungen aus, indem wir für jede Resonatorgattung die Anzahl der bei der für sie angenommenen Energie möglichen Complexionen bestimmen. Die Multiplication aller so erhaltenen Zahlen ergibt dann die Gesamtzahl  $\mathfrak{R}$  der bei der ver-

Durch Kriegseinwirkung  
beschädigt

SITZUNGSBERICHTE  
DER  
MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN CLASSE

DER KAISERLICHEN  
AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

---

LXXVI. BAND. II. ABTHEILUNG.  
JAHRGANG 1877. — HEFT I BIS V.

*(Mit 16 Tafeln und 20 Holzschnitten.)*



---

WIEN.  
AUS DER K. K. HOF- UND STAATSDRUCKEREI.  
—  
IN COMMISSION BEI CARL GEROLD'S SOHN,  
BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.  
1878.

Über die Beziehung zwischen dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung, respective den Sätzen über das Wärme Gleichgewicht.

Von dem c. M. Ludwig Boltzmann in Graz.

Eine Beziehung des zweiten Hauptsatzes zur Wahrscheinlichkeitsrechnung zeigte sich zuerst, als ich nachwies, dass ein analytischer Beweis desselben auf keiner anderen Grundlage möglich ist, als auf einer solchen, welche der Wahrscheinlichkeitsrechnung entnommen ist. (Vergl. meine Abhandlung „Analytischer Beweis des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie aus den Sätzen über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft“, diese Sitzungsber. Bd. 58, Seite 8 des Separatabdruckes; ferner meine Bemerkungen über einige Probleme der mechanischen Wärmetheorie, III. Abschnitt.) Diese Beziehung erhielt eine weitere Bestätigung durch den Nachweis, dass ein exacter Beweis der Sätze über Wärme Gleichgewicht am leichtesten dadurch gelingt, dass man nachweist, dass eine gewisse Grösse, welche ich wiederum mit  $E$  bezeichnen will, in Folge des Austausches der lebendigen Kraft unter den Gasmolekülen nur abnehmen kann, und daher für den Zustand des Wärme Gleichgewichtes ihren Minimumwerth hat. (Vergleiche meine weiteren Studien über das Wärme Gleichgewicht unter Gasmolekülen.) Noch klarer tritt der Zusammenhang zwischen dem zweiten Hauptsatze und den Sätzen über Wärme Gleichgewicht hervor durch die Entwicklungen im II. Abschnitte meiner „Bemerkungen über einige Probleme der mechanischen Wärmetheorie“. Dasselbst habe ich auch zuerst die Möglichkeit einer ganz eigenthümlichen Berechnungsweise des Wärme Gleichgewichtes erwähnt, und zwar mit folgenden Worten: „Es ist klar, dass jede einzelne gleichförmige Zustandsvertheilung, welche bei einem bestimmten



Anfangszustande nach Verlauf einer bestimmten Zeit entsteht, ebenso unwahrscheinlich ist, wie eine einzelne noch so ungleichförmige Zustandsvertheilung, gerade so wie im Lottospiele jede einzelne Quinterne ebenso unwahrscheinlich ist, wie die Quinterne 12345. Nur daher, dass es weit mehr gleichförmige als ungleichförmige Zustandsvertheilungen gibt, stammt die grössere Wahrscheinlichkeit, dass die Zustandsvertheilung mit der Zeit gleichförmig wird<sup>4</sup>; ferner: „Man könnte sogar aus dem Verhältnisse der Zahl der verschiedenen Zustandsvertheilungen deren Wahrscheinlichkeit berechnen, was vielleicht zu einer interessanten Methode der Berechnung des Wärmegleichgewichtes führen würde“. Es ist also damit ausgesprochen, dass man den Zustand des Wärmegleichgewichtes dadurch berechnen kann, dass man die Wahrscheinlichkeit der verschiedenen möglichen Zustände des Systems aufsucht. Der Anfangszustand wird in den meisten Fällen ein sehr unwahrscheinlicher sein, von ihm wird das System immer wahrscheinlicheren Zuständen zueilen, bis es endlich den wahrscheinlichsten, d. h. den des Wärmegleichgewichtes, erreicht hat. Wenden wir dies auf den zweiten Hauptsatz an, so können wir diejenige Grösse, welche man gewöhnlich als die Entropie zu bezeichnen pflegt, mit der Wahrscheinlichkeit des betreffenden Zustandes identificiren. Denken wir uns ein System von Körpern, welche für sich isolirt und nicht mit andern Körpern in Wechselwirkung sind, z. B. einen Körper von höherer und einen von niedererer Temperatur und einen sogenannten Zwischenkörper, welcher die Wärmeübertragung zwischen beiden vermittelt, oder um ein anderes Beispiel zu wählen, ein Gefäss mit absolut glatten und starren Wänden, dessen eine Hälfte mit Luft von geringerer Temperatur oder Spannung, dessen andere Hälfte mit Luft von höherer Temperatur oder Spannung erfüllt ist. Das System von Körpern, welches wir uns gedacht haben, habe zu Anfang der Zeit irgend einen Zustand; durch die Wechselwirkung der Körper verändert sich dieser Zustand; gemäss dem zweiten Hauptsatze muss diese Veränderung immer so geschehen, dass die gesammte Entropie aller Körper zunimmt; nach unserer gegenwärtigen Interpretation heisst dies nichts anderes, als die Wahrscheinlichkeit des Gesamtzustandes aller dieser Körper wird immer grösser; das System von Körpern geht stets von

einem unwahrscheinlicheren zu einem wahrscheinlicheren Zustande über. Wie dies gemeint ist, wird später noch deutlicher hervortreten. Nach dem Erscheinen meiner letzten Abhandlung über diesen Gegenstand wurde vollkommen unabhängig von mir dieselbe Idee von Herrn Oskar Emil Meyer aufgenommen und weiter entwickelt,<sup>1</sup> indem derselbe die Gleichungen meiner weiteren Studien über das Wärmegleichgewicht materieller Punkte in der in Rede stehenden Weise zu interpretiren sucht. Mir ist jedoch die Schlussweise Herrn Meyer's keineswegs klar geworden, und ich will auf meine Bedenken gegen dieselbe auf Seite 9 zurückerkommen.

Wir müssen hier einen ganz andern Weg einschlagen, da es unser Hauptzweck ist, nicht beim Wärmegleichgewichte stehen zu bleiben, sondern die Beziehungen dieser Wahrscheinlichkeitsätze zu dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie zu erforschen. Wir wollen da zunächst das Problem lösen, welches ich in den oben citirten Worten meiner „Bemerkungen über einige Probleme der mechanischen Wärmetheorie“ bereits klar defnirt habe, nämlich das Problem „aus dem Verhältnisse der Zahl der verschiedenen Zustandsvertheilungen, deren Wahrscheinlichkeit zu berechnen.“ Wir wollen da zuerst einen thunlichst einfachen Körper der Betrachtung unterziehen, nämlich ein von festen absolut elastischen Wänden eingeschlossenes Gas, dessen Moleküle harte, absolut elastische Kugeln sind. (Oder Kraftcentra, welche nur, wenn ihre Entfernung kleiner als eine gewisse Grösse geworden ist, nach einem übrigens beliebigen Gesetze, sonst aber gar nicht auf einander wirken; die letztere Annahme, welche die erstere als speciellen Fall enthält, verändert die Rechnung nicht im Mindesten.) Selbst in diesem Falle ist die Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung keine leichte. Die Anzahl der Moleküle ist zwar nicht im mathematischen Sinne unendlich, aber doch überaus gross. Die Zahl der verschiedenen Geschwindigkeiten dagegen, deren jedes Molekül fähig ist, muss als mathematisch unendlich gross gedacht werden. Da namentlich der letztere Umstand die Rechnung sehr erschwert, so will ich im ersten Abschnitte dieser Abhandlung behufs leichteren

<sup>1</sup> Die kinetische Theorie der Gase; Breslau 1877, Seite 262.

Verständnisses des Folgenden den Grenzübergang in einer Weise bewerkstelligen, wie ich es schon in früheren Abhandlungen öfters gethan habe (z. B. in den „weiteren Studien“).

I. Die Zahl der lebendigen Kräfte ist eine discrete.

Wir wollen zunächst annehmen, jedes Molekül sei nur im Stande, eine bestimmte endliche Anzahl von Geschwindigkeiten anzunehmen, z. B. die Geschwindigkeiten

$$0, \frac{1}{q}, \frac{2}{q}, \frac{3}{q}, \dots, \frac{p}{q},$$

wobei  $p$  und  $q$  beliebige endliche Zahlen sind. Beim Zusammenstosse zweier Moleküle soll zwischen den beiden zusammenstossenden Molekülen ein Austausch der Geschwindigkeiten stattfinden, jedoch so, dass nach dem Zusammenstosse jedes der beiden Moleküle immer wieder eine der oben angeführten Geschwindigkeiten, entweder

$$0, \text{ oder } \frac{1}{q}, \text{ oder } \frac{2}{q} \text{ u. s. w. bis } \frac{p}{q}$$

besitzt. Es entspricht diese Fiction freilich keinem realisirbaren mechanischen Probleme, wohl aber einem Probleme, welches mathematisch viel leichter zu behandeln ist, und welches sofort wieder in das zu lösende Problem übergeht, wenn man  $p$  und  $q$  ins Unendliche wachsen lässt.

Wenn auch diese Behandlungsweise des Problems auf den ersten Anblick sehr abstract zu sein scheint, so führt sie doch bei derartigen Problemen meistens am raschesten zum Ziele, und wenn man bedenkt, dass alles Unendliche in der Natur niemals etwas Anderes als einen Grenzübergang bedeutet, so kann man die unendliche Mannigfaltigkeit von Geschwindigkeiten, welche jedes Molekül anzunehmen im Stande ist, gar nicht anders auffassen, es sei denn als den Grenzfall, welcher eintritt, wenn jedes Molekül immer mehr und mehr Geschwindigkeiten annehmen kann.

Wir wollen jedoch vorläufig statt der Geschwindigkeit der Moleküle deren lebendige Kraft einführen. Jedes Molekül soll nur im Stande sein, eine endliche Anzahl verschiedener lebendiger Kräfte anzunehmen. Zu noch grösserer Vereinfachung nehmen wir an, dass die Reihe der lebendigen Kräfte, welche jedes

Molekül anzunehmen im Stande ist, eine arithmetische Progression bildet, z. B. folgende:

$$0, \epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon, \dots p\epsilon.$$

Die grösste mögliche lebendige Kraft  $p\epsilon$  wollen wir mit  $P$  bezeichnen.

Vor dem Stosse soll jedes der beiden zusammenstossenden Moleküle entweder die lebendige Kraft

$$0, \text{ oder } \epsilon, \text{ oder } 2\epsilon \text{ u. s. w. } \dots p\epsilon$$

haben, und durch irgend eine Ursache soll bewirkt werden, dass auch nach dem Zusammenstosse niemals irgend eines der zusammenstossenden Moleküle eine in obiger Reihe nicht enthaltene lebendige Kraft annimmt. Die Anzahl der Moleküle in unserem Gefässe sei  $n$ . Wenn wir wissen, wie viele von diesen  $n$  Molekülen die lebendige Kraft Null, wie viele die lebendige Kraft  $\epsilon$  u. s. w. besitzen, so sagen wir: Die Vertheilung der lebendigen Kraft unter den Molekülen, oder die Zustandsvertheilung ist uns gegeben. Wenn zu Anfang der Zeit irgend eine Zustandsvertheilung unter den Gasmolekülen geherrscht hat, so wird sich dieselbe im Allgemeinen durch die Zusammenstösse verändern. Die Gesetze, nach denen diese Veränderung vor sich geht, sind schon oft Gegenstand der Untersuchung gewesen. Ich bemerke jedoch sogleich, dass dies jetzt gar nicht meine Absicht ist, sondern ich will jetzt ganz unabhängig davon, ob und wie eine Zustandsvertheilung entstanden ist, deren Wahrscheinlichkeit prüfen, oder genauer ausgedrückt, ich will alle Combinationen aufsuchen, welche bei Vertheilung der  $p+1$  lebendigen Kräfte unter die  $n$  Moleküle möglich sind, und dann prüfen, wie viele dieser Combinationen einer jeden Zustandsvertheilung entsprechen. Letztere Zahl bestimmt dann die Wahrscheinlichkeit der betreffenden Zustandsvertheilung, genau so wie ich es an der bereits citirten Stelle meiner „Bemerkungen über einige Probleme der mechanischen Wärmetheorie“ (Seite 10 des Separatabdruckes) ausspreche. Wir wollen also vorläufig an Stelle des zu behandelnden Problems ein rein schematisches setzen. Wir nehmen an, wir hätten  $n$  Moleküle. Jedes derselben sei im Stande, die lebendige Kraft

$$0, \epsilon, 2\epsilon, 3\epsilon \dots p\epsilon$$

anzunehmen, und zwar sollen diese lebendigen Kräfte auf alle mögliche Weise unter den  $n$  Molekülen vertheilt werden, jedoch so, dass die Gesamtsumme der lebendigen Kraft aller Moleküle immer dieselbe, z. B. gleich  $\lambda \epsilon = L$  ist. Jede solche Vertheilungsweise, wobei das erste Molekül eine bestimmte, lebendige Kraft, z. B.  $2\epsilon$ , das zweite wieder eine bestimmte, z. B.  $6\epsilon$  u. s. w. bis zum letzten Moleküle hat, wollen wir eine Complexion nennen, und zwar versinnlichen wir uns jede einzelne Complexion leicht dadurch, dass wir der Reihe nach die (bequemlichkeitshalber durch  $\epsilon$  dividirten) Zahlen aufschreiben, welche die lebendigen Kräfte der einzelnen Moleküle angeben. Wir fragen nun nach der Anzahl  $\mathfrak{P}$  der Complexionen, in denen  $w_0$  Moleküle die lebendige Kraft Null,  $w_1$  Moleküle die lebendige Kraft  $\epsilon$ ,  $w_2$  die lebendige Kraft  $2\epsilon$  u. s. w. . . . .  $w_p$  die lebendige Kraft  $p\epsilon$  besitzen. Wir sagten früher, wenn uns gegeben ist, wie viele Moleküle die lebendige Kraft Null, wie viele die lebendige Kraft  $\epsilon$  u. s. w. besitzen, so ist damit die Zustandsvertheilung unter den Molekülen bestimmt; wir können also sagen: Die Zahl  $\mathfrak{P}$  gibt an, wie viele Complexionen einer Zustandsvertheilung entsprechen, bei welcher  $w_0$  Moleküle die lebendige Kraft Null,  $w_1$  die lebendige Kraft  $\epsilon$  u. s. w. besitzen; oder sie bestimmt die Wahrscheinlichkeit jener Zustandsvertheilung. Dividiren wir nämlich die Zahl  $\mathfrak{P}$  durch die Anzahl aller möglichen Complexionen, so bekommen wir die Wahrscheinlichkeit jener Zustandsvertheilung. Da es bei der Zustandsvertheilung nicht darauf ankommt, welche, sondern bloss wie viele Moleküle eine bestimmte lebendige Kraft besitzen, so können wir eine Zustandsvertheilung dadurch versinnlichen, dass wir zuerst so viele ( $w_0$ ) Nullen schreiben, als Moleküle die lebendige Kraft Null haben, dann so viele ( $w_1$ ) Einser, als Moleküle die lebendige Kraft  $\epsilon$  haben u. s. w. Alle diese Nullen, Einser etc. wollen wir die Elemente der betreffenden Zustandsvertheilung nennen. Es ist jetzt unmittelbar klar, dass die Zahl  $\mathfrak{P}$  für jede Zustandsvertheilung genau gleich ist der Anzahl der Permutationen, deren die Elemente der Zustandsvertheilung fähig sind, wesshalb wir die Zahl  $\mathfrak{P}$  immer als die Permutabilität der betreffenden Zustandsvertheilung bezeichnen wollen. Denn denken wir uns einmal alle möglichen Complexionen aufgeschrieben, und dann auch alle möglichen Zustandsverthei-

lungen, so werden sich die letzteren bloss dadurch von den ersteren unterscheiden, dass es bei ihnen gleichgiltig ist, an welchem Platze die Zahlen stehen. Alle diejenigen Complexionen, welche die gleiche Anzahl von Nullen, die gleiche Anzahl von Einsern etc. enthalten, und sich von einander bloss durch die Anordnung der Elemente unterscheiden, werden eine und dieselbe Zustandsvertheilung liefern; die Anzahl der Complexionen, welche einer und derselben Zustandsvertheilung entsprechen, und welche wir mit  $\mathfrak{B}$  bezeichnet haben, muss also gleich der Anzahl der Permutationen sein, deren die Elemente der Zustandsvertheilung fähig sind. Um ein ganz einfaches Zahlenbeispiel zu geben, sei  $n=7$ ,  $\lambda=7$ ,  $p=7$ , daher  $L=7\epsilon$ ,  $P=7\epsilon$  d. h. es seien 7 Moleküle vorhanden, unter denen die 8 lebendigen Kräfte 0,  $\epsilon$ ,  $2\epsilon$ ,  $3\epsilon$ ,  $4\epsilon$ ,  $5\epsilon$ ,  $6\epsilon$ ,  $7\epsilon$  auf alle mögliche Weise, jedoch so zu vertheilen sind, dass die Summe der lebendigen Kraft aller Moleküle  $= 7\epsilon$  ist. Es sind dann 15 Zustandsvertheilungen möglich. Versinnlichen wir jede derselben in der oben angegebenen Weise, so ergibt sich die in der zweiten Colonne der folgenden Tabelle aufgeführte Reihe von Zustandsvertheilungen. Die Zahlen der ersten Colonne numeriren die verschiedenen Zustandsvertheilungen.

		$\mathfrak{B}$
1.	0000007	7
2.	0000016	42
3.	0000025	42
4.	0000034	42
5.	0000115	105
6.	0000124	210
7.	0000133	105
8.	0000223	105
9.	0001114	140
10.	0001123	420
11.	0001222	140
12.	0011113	105
13.	0011122	210
14.	0111112	42
15.	1111111	1

<sup>1</sup> Die Zustandsvertheilungen sind so geordnet, dass die Ziffern jeder vorhergehenden Horizontalreihe als Zahl ausgesprochen eine kleinere Zahl liefern, als die der nachfolgenden.