

## 6. Zur allgemeinen molekularen Theorie der Wärme; von A. Einstein.

Im folgenden gebe ich einige Ergänzungen zu einer letztes Jahr von mir publizierten Abhandlung.<sup>1)</sup>

Wenn ich von „allgemeiner molekularer Wärmetheorie“ spreche, so meine ich damit eine Theorie, welche im wesentlichen auf den in § 1 der zitierten Abhandlung genannten Voraussetzungen beruht. Ich setze jene Abhandlung als bekannt voraus, um unnütze Wiederholungen zu vermeiden, und bediene mich der dort gebrauchten Bezeichnungen.

Zuerst wird ein Ausdruck für die Entropie eines Systems abgeleitet, welcher dem von Boltzmann für ideale Gase gefundenen und von Planck in seiner Theorie der Strahlung vorausgesetzten vollständig analog ist. Dann wird eine einfache Herleitung des zweiten Hauptsatzes gegeben. Hierauf wird die Bedeutung einer universellen Konstanten untersucht, welche in der allgemeinen molekularen Theorie der Wärme eine wichtige Rolle spielt. Schließlich folgt eine Anwendung der Theorie auf die Strahlung schwarzer Körper, wobei sich zwischen der erwähnten, durch die Größen der Elementarquanten der Materie und der Elektrizität bestimmten universellen Konstanten und der Größenordnung der Strahlungswellenlängen, ohne Zuhilfenahme speziellerer Hypothesen, eine höchst interessante Beziehung ergibt.

### § 1. Über den Ausdruck der Entropie.

Für ein System, welches Energie nur in Form von Wärme aufnehmen kann, oder mit anderen Worten, für ein System, welches von anderen Systemen nicht adiabatisch beeinflusst wird, gilt zwischen der absoluten Temperatur  $T$  und der Energie  $E$ , nach § 3 und § 4, l. c., die Gleichung:

$$(1) \quad h = \frac{1}{2} \frac{\omega'(E)}{\omega(E)} = \frac{1}{4 \pi T},$$

1) A. Einstein, Ann. d. Phys. 11. p. 170. 1903.

wobei  $\alpha$  eine absolute Konstante bedeutet und  $\omega$  (etwas abweichend von der zitierten Abhandlung) durch die Gleichung definiert sei:

$$\omega(E) \cdot \delta E = \int_E^{E+\delta E} dp_1 \dots dp_n.$$

Das Integral rechts ist hierbei über alle Werte der den momentanen Zustand des Systems vollkommen und eindeutig definierenden Zustandsvariablen zu erstrecken, denen Werte der Energie entsprechen, die zwischen  $E$  und  $E + \delta E$  liegen.

Aus Gleichung (1) folgt:

$$S = \int \frac{dE}{T} = 2\alpha \log[\omega(E)].$$

Der Ausdruck stellt also (unter Weglassung der willkürlichen Integrationskonstanten) die Entropie des Systems dar. Dieser Ausdruck für die Entropie eines Systems gilt übrigens keineswegs nur für Systeme, welche nur rein thermische Zustandsänderungen erfahren, sondern auch für solche, welche beliebige adiabatische und isopyknische Zustandsänderungen durchlaufen.

Der Beweis kann aus der letzten Gleichung von § 6, l. c., geführt werden; ich unterlasse dies, da ich hier keine Anwendung des Satzes in seiner allgemeinen Bedeutung zu machen beabsichtige.

## § 2. Herleitung des zweiten Hauptsatzes.

Befindet sich ein System in einer Umgebung von bestimmter konstanter Temperatur  $T_0$  und steht es mit dieser Umgebung in thermischer Wechselwirkung („Berührung“), so nimmt es ebenfalls erfahrungsgemäß die Temperatur  $T_0$  an und behält die Temperatur  $T_0$  für alle Zeiten bei.

Nach der molekularen Theorie der Wärme gilt jedoch dieser Satz nicht streng, sondern nur mit gewisser — wenn auch für alle der direkten Untersuchung zugänglichen Systeme mit sehr großer — Annäherung. Hat sich vielmehr das betrachtete System unendlich lange in der genannten Umgebung befunden, so ist die Wahrscheinlichkeit  $W$  dafür, daß in einem

beliebig herangegriffenen Zeitpunkt der Wert der Energie des Systems sich zwischen den Grenzen  $E$  und  $E + 1$  befindet (§ 3, l.c.)

$$W = C e^{-\frac{E}{2\pi T_0}} \omega(E),$$

wobei  $C$  eine Konstante bedeutet. Dieser Wert ist für jedes  $E$  ein von Null verschiedener, hat jedoch für ein bestimmtes  $E$  ein Maximum und nimmt — wenigstens für alle der direkten Untersuchung zugänglichen Systeme — für jedes merklich größere oder kleinere  $E$  einen sehr kleinen Wert an. Wir nennen das System „Wärmereservoir“ und sagen kurz: obiger Ausdruck stellt die Wahrscheinlichkeit dafür dar, daß die Energie des betrachteten Wärmereservoirs in der genannten Umgebung den Wert  $E$  hat. Nach dem Ergebnis des vorigen Paragraphen kann man auch schreiben:

$$W = C e^{\frac{1}{2\pi} \left( S - \frac{E}{T_0} \right)},$$

wobei  $S$  die Entropie des Wärmereservoirs bedeutet.

Es mögen nun eine Anzahl Wärmereservoirs vorliegen, welche sich sämtlich in der Umgebung von der Temperatur  $T_0$  befinden. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Energie des ersten Reservoirs den Wert  $E_1$ , des zweiten den Wert  $E_2$  ... des letzten den Wert  $E_l$  besitzt, ist dann in leicht verständlicher Bezeichnung:

$$(a) \quad \mathfrak{W} = W_1 \cdot W_2 \dots W_l = C_1 \cdot C_2 \dots C_l e^{\frac{1}{2\pi} \left\{ \sum_1^l S - \frac{\sum_1^l E}{T_0} \right\}}.$$

Diese Reservoirs mögen nun in Wechselwirkung treten mit einer Maschine, wobei letztere einen Kreisprozeß durchläuft. Bei diesem Vorgange finde weder zwischen Wärmereservoirs und Umgebung noch zwischen Maschine und Umgebung ein Wärmeaustausch statt. Nach dem betrachteten Vorgange seien die Energien und Entropien der Systeme:

$$E'_1, E'_2 \dots E'_l,$$

bez.

$$S'_1, S'_2 \dots S'_l.$$

Dem Gesamtzustande der Wärmereservoirs, welcher durch diese Werte definiert ist, kommt die Wahrscheinlichkeit zu:

$$b) \quad \mathfrak{W}' = C_1 \cdot C_2 \dots C_l e^{\frac{1}{2\kappa} \left( \sum_1^l S' - \frac{\sum_1^l E'}{T_0} \right)}.$$

Bei dem Vorgange hat sich weder der Zustand der Umgebung noch der Zustand der Maschine geändert, da letztere einen Kreisprozeß durchlief.

Nehmen wir nun an, daß nie unwahrscheinlichere Zustände auf wahrscheinlichere folgen, so ist:

$$\mathfrak{W}' \geq \mathfrak{W}.$$

Es ist aber auch nach dem Energieprinzip:

$$\sum_1^l E = \sum_1^l E'.$$

Berücksichtigt man dies, so folgt aus Gleichungen (a) und (b):

$$\sum S' \geq \sum S.$$

### § 3. Über die Bedeutung der Konstanten $\kappa$ in der kinetischen Atomtheorie.

Es werde ein physikalisches System betrachtet, dessen momentaner Zustand durch die Werte der Zustandsvariablen

$$p_1, p_2 \dots p_n$$

vollständig bestimmt sei.

Wenn das betrachtete System mit einem System von relativ unendlich großer Energie und der absoluten Temperatur  $T_0$  in „Berührung“ steht, so ist dessen Zustandsverteilung durch die Gleichung bestimmt:

$$dW = C e^{-\frac{E}{2\kappa T_0}} dp_1 \dots dp_n.$$

In dieser Gleichung ist  $\kappa$  eine universelle Konstante, deren Bedeutung nun untersucht werden soll.

Unter Zugrundelegung der kinetischen Atomtheorie gelangt man auf folgendem, aus Boltzmanns Arbeiten über Gastheorie geläufigen Wege zu einer Deutung dieser Konstanten.

Es seien die  $p$ , die rechtwinkligen Koordinaten  $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, \dots, x_n, y_n, z_n$  und  $\xi_1, \eta_1, \zeta_1, \xi_2, \eta_2, \dots, \xi_n, \eta_n, \zeta_n$  die Geschwindigkeiten

der einzelnen (punktförmig gedachten) Atome des Systems. Diese Zustandsvariablen können gewählt werden, weil sie die Bedingung  $\sum \partial q_v / \partial p_v = 0$  Genüge leisten (l. c., § 2). Man hat dann:

$$E = \Phi(x_1 \dots z_n) + \sum_1^n \frac{m_v}{2} (\xi_v^2 + \eta_v^2 + \zeta_v^2),$$

wobei der erste Summand die potentielle Energie, der zweite die lebendige Kraft des Systems bezeichnet. Sei nun ein unendlich kleines Gebiet  $dx_1 \dots dz_n$  gegeben. Wir finden den Mittelwert der Größe

$$\frac{m_v}{2} (\xi_v^2 + \eta_v^2 + \zeta_v^2),$$

welcher diesem Gebiete entspricht:

$$\begin{aligned} \bar{L}_v &= \frac{m}{2} (\xi_v^2 + \eta_v^2 + \zeta_v^2) \\ &= \frac{e^{-\frac{\Phi(x_1 \dots z_n)}{4 \times T_0}} dx_1 \dots dz_n \int \frac{m_v}{2} (\xi_v^2 + \eta_v^2 + \zeta_v^2) e^{-\frac{\sum_1^n \frac{m_v}{2} (\xi_v^2 + \eta_v^2 + \zeta_v^2)}{2 \times T_0}} d\xi_1 \dots d\xi_n}{e^{-\frac{\Phi(x_1 \dots z_n)}{4 \times T_0}} dx_1 \dots dz_n \int e^{-\frac{\sum_1^n \frac{m_v}{2} (\xi_v^2 + \eta_v^2 + \zeta_v^2)}{2 \times T_0}} d\xi_1 \dots d\xi_n} \\ &= 3 \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} m_v \xi_v^2 e^{-\frac{m_v \xi_v^2}{4 \times T_0}} d\xi_v}{\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\frac{m_v \xi_v^2}{4 \times T_0}} d\xi_v} = 3 \times T_0. \end{aligned}$$

Diese Größe ist also unabhängig von der Wahl des Gebietes und von der Wahl des Atoms, ist also überhaupt der Mittelwert des Atoms bei der absoluten Temperatur  $T_0$ . Die Größe  $3 \times$  ist gleich dem Quotienten aus der mittleren lebendigen Kraft eines Atoms in die absolute Temperatur.<sup>1)</sup>

Die Konstante  $\times$  ist ferner aufs engste verknüpft mit der Anzahl  $N$  der wirklichen Moleküle, welche in einem Molekül

1) Vgl. L. Boltzmann, Vorl. über Gastheorie 2. § 42. 1898.

im Sinne des Chemikers (Äquivalentgewicht bezogen auf 1 g Wasserstoff als Einheit) enthalten sind.

Liege nämlich eine solche Quantität eines idealen Gases vor, so ist bekanntlich, wenn Gramm und Zentimeter als Einheiten benutzt werden

$$p v = R T, \quad \text{wobei } R = 8,31 \cdot 10^7.$$

Nach der kinetischen Gastheorie ist aber:

$$p v = \frac{2}{3} N \bar{L},$$

wobei  $\bar{L}$  den Mittelwert der lebendigen Kraft der Schwerpunktsbewegung eines Moleküles bedeutet. Berücksichtigt man noch, daß

$$\bar{L} = \bar{L}_v,$$

so erhält man:

$$N \cdot 2 \kappa = R.$$

Die Konstante  $2 \kappa$  ist also gleich dem Quotienten der Konstanten  $R$  in Anzahl der in einem Äquivalent enthaltenen Moleküle.

Setzt man mit O. E. Meyer  $N = 6,4 \cdot 10^{23}$ , so erhält man  $\kappa = 6,5 \cdot 10^{-17}$ .

#### § 4. Allgemeine Bedeutung der Konstanten $\kappa$ .

Ein gegebenes System berühre ein System von relativ unendlich großer Energie und der Temperatur  $T$ . Die Wahrscheinlichkeit  $dW$  dafür, daß der Wert seiner Energie in einem beliebig herausgegriffenen Zeitpunkte zwischen  $E$  und  $E + dE$  liegt, ist:

$$dW = C e^{-\frac{E}{2\kappa T}} \omega E dE.$$

Für den Mittelwert  $\bar{E}$  von  $E$  erhält man:

$$\bar{E} = \int_0^{\infty} C E e^{-\frac{E}{2\kappa T}} \omega E dE.$$

Da ferner

$$1 = \int_0^{\infty} C e^{-\frac{E}{2\kappa T}} \omega E dE,$$

so ist

$$\int_0^{\infty} (\bar{E} - E) e^{-\frac{E}{2\kappa T}} \omega(E) dE = 0.$$

Differenziert man diese Gleichung nach  $T$ , so erhält man:

$$\int_0^{\infty} \left( 2\kappa T^2 \frac{d\bar{E}}{dT} + \bar{E} E - \bar{E}^2 \right) e^{-\frac{E}{2\kappa T}} \omega E dE = 0.$$

Diese Gleichung besagt, daß der Mittelwert der Klammer verschwindet, also:

$$2\kappa T^2 \frac{d\bar{E}}{dT} = \bar{E}^2 - \bar{E} \bar{E}.$$

Im allgemeinen unterscheidet sich der Momentanwert  $E$  der Energie von  $\bar{E}$  um eine gewisse Größe, welche wir „Energieschwankung“ nennen; wir setzen:

$$E = \bar{E} + \varepsilon.$$

Man erhält dann

$$\bar{E}^2 - \bar{E} \bar{E} = \bar{\varepsilon}^2 = 2\kappa T^2 \frac{d\bar{E}}{dT}.$$

Die Größe  $\bar{\varepsilon}^2$  ist ein Maß für die thermische Stabilität des Systems; je größer  $\bar{\varepsilon}^2$ , desto kleiner diese Stabilität.

Die absolute Konstante  $\kappa$  bestimmt also die thermische Stabilität der Systeme. Die zuletzt gefundene Beziehung ist darum interessant, weil in derselben keine Größe mehr vorkommt, welche an die der Theorie zugrunde liegenden Annahmen erinnert.

Durch wiederholtes Differenzieren kann man ohne Schwierigkeit die Größen  $\bar{\varepsilon}^3$ ,  $\bar{\varepsilon}^4$  etc. berechnen.

### § 5. Anwendung auf die Strahlung.

Die zuletzt gefundene Gleichung würde eine exakte Bestimmung der universellen Konstanten  $\kappa$  zulassen, wenn es möglich wäre, den Mittelwert des Quadrates der Energieschwankung eines Systems zu bestimmen; dies ist jedoch bei dem gegenwärtigen Stande unseres Wissens nicht der Fall.

Wir können überhaupt nur bei einer einzigen Art physikalischer Systeme aus der Erfahrung vermuten, daß ihnen eine Energieschwankung zukomme; es ist dies der mit Temperaturstrahlung erfüllte leere Raum.

Ist nämlich ein mit Temperaturstrahlung erfüllter Raum von Lineardimensionen, welche sehr groß gegen die Wellenlänge ist, der das Energiemaximum der Strahlung bei der betreffenden Temperatur zukommt, so wird offenbar der Betrag der Energieschwankung im Mittel im Vergleich zur mittleren Strahlungsenergie dieses Raumes sehr klein sein. Wenn dagegen der Strahlungsraum von der Größenordnung jener Wellenlänge ist, so wird die Energieschwankung von derselben Größenordnung sein, wie die Energie der Strahlung des Strahlungsraumes.

Es ist allerdings einzuwenden, daß wir nicht behaupten können, daß ein Strahlungsraum als ein *System* von der von uns vorausgesetzten Art zu betrachten sei, auch dann nicht, wenn die Anwendbarkeit der allgemeinen molekularen Theorie zugestanden wird. Vielleicht müßte man zum Beispiel die Grenzen des Raumes als mit den elektromagnetischen Zuständen desselben veränderlich annehmen. Diese Umstände kommen indessen hier, wo es sich nur um Größenordnungen handelt, nicht in Betracht.

Setzen wir also in der im vorigen Paragraphen gefundenen Gleichung

$$\bar{\epsilon}^2 = \bar{E}^2,$$

und nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetze

$$\bar{E} = c v T^4,$$

wobei  $v$  das Volumen in  $\text{cm}^3$  und  $c$  die Konstante dieses Gesetzes bedeutet, so müssen wir für  $\sqrt[3]{v}$  einen Wert von der Größenordnung der Wellenlänge maximaler Strahlungsenergie erhalten, welche der betreffenden Temperatur entspricht.

Man erhält:

$$\sqrt[3]{v} = \frac{2 \sqrt[3]{\frac{\kappa}{c}}}{T} = \frac{0,42}{T},$$

wobei für  $\kappa$  der aus der kinetischen Gastheorie gefundene Wert und für  $c$  der Wert  $7,06 \cdot 10^{-15}$  gesetzt ist.



Ist  $\lambda_m$  die Wellenlänge des Energiemaximums der Strahlung, so liefert die Erfahrung:

$$\lambda_m = \frac{0,293}{T}.$$

Man sieht, daß sowohl die Art der Abhängigkeit von der Temperatur als auch die Größenordnung von  $\lambda_m$  mittels der allgemeinen molekularen Theorie der Wärme richtig bestimmt werden kann, und ich glaube, daß diese Übereinstimmung bei der großen Allgemeinheit unserer Voraussetzungen nicht dem Zufall zugeschrieben werden darf.

Bern, den 27. März 1904.

(Eingegangen 29. März 1904.)