

*10. Über die Gültigkeitsgrenze des Satzes  
vom thermodynamischen Gleichgewicht und über  
die Möglichkeit einer neuen Bestimmung der  
Elementarquanta; von A. Einstein.*

---

Der Zustand eines physikalischen Systems sei im Sinne der Thermodynamik bestimmt durch die Parameter  $\lambda$ ,  $\mu$  etc. (z. B. Anzeige eines Thermometers, Länge oder Volumen eines Körpers, Substanzmenge einer gewissen Art in einer Phase). Ist das System mit anderen Systemen nicht in Wechselwirkung, was wir annehmen, so wird nach der Thermodynamik Gleichgewicht bei bestimmten Werten  $\lambda_0$ ,  $\mu_0$  etc. der Parameter stattfinden, für welche Werte die Entropie  $S$  des Systems ein Maximum ist. Nach der molekularen Theorie der Wärme jedoch ist dies nicht genau, sondern nur angenähert richtig; nach dieser Theorie besitzt der Parameter  $\lambda$  auch bei Temperaturgleichgewicht keinen konstanten Wert, sondern einen unregelmäßig schwankenden, der sich von  $\lambda_0$  allerdings nur äußerst selten beträchtlich entfernt.

Die theoretische Untersuchung des statistischen Gesetzes, welchem diese Schwankungen unterworfen sind, scheint auf den ersten Blick bestimmte Festsetzungen in betreff des anzuwendenden molekularen Bildes zu erfordern. Dies ist jedoch nicht der Fall. Es genügt vielmehr im wesentlichen, die bekannte Boltzmannsche Beziehung anzuwenden, welche die Entropie  $S$  mit der statistischen Wahrscheinlichkeit eines Zustandes verbindet. Diese Beziehung lautet bekanntlich

$$S = \frac{R}{N} \lg W,$$

wobei  $R$  die Konstante der Gasgleichung und  $N$  die Anzahl der Moleküle in einem Grammäquivalent bedeutet.

Wir fassen einen Zustand des Systems ins Auge, in welchem der Parameter  $\lambda$  den von  $\lambda_0$  sehr wenig abweichenden Wert  $\lambda_0 + \varepsilon$  besitzt. Um den Parameter  $\lambda$  auf umkehrbarem Wege vom Werte  $\lambda_0$  zum Werte  $\lambda$  bei konstanter Energie  $E$

zu bringen, wird man eine Arbeit  $A$  dem System zuführen und die entsprechende Wärmemenge dem System entziehen müssen. Nach thermodynamischen Beziehungen ist:

$$A = \int dE - \int T dS,$$

oder, da die betrachtete Änderung unendlich klein und  $\int dE = 0$  ist:

$$A = -T(S - S_0).$$

Andererseits ist aber nach dem Zusammenhang zwischen Entropie und Zustandswahrscheinlichkeit:

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \lg \left( \frac{W}{W_0} \right).$$

Aus den beiden letzten Gleichungen folgt:

$$A = -\frac{RT}{N} \lg \frac{W}{W_0}$$

oder

$$W = W_0 e^{-\frac{N}{RT} A}.$$

Dies Resultat involviert eine gewisse Ungenauigkeit, indem man ja eigentlich nicht von der Wahrscheinlichkeit eines *Zustandes*, sondern nur von der Wahrscheinlichkeit eines *Zustandsgebietes* reden kann. Schreiben wir statt der gefundenen Gleichung

$$dW = \text{konst.} e^{-\frac{N}{RT} A} d\lambda,$$

so ist das letztere Gesetz ein exaktes. Die Willkür, welche darin liegt, daß wir das Differential von  $\lambda$  und nicht das Differential irgendeiner Funktion von  $\lambda$  in die Gleichung eingesetzt haben, wird auf unser Resultat nicht von Einfluß sein.

Wir setzen nun  $\lambda = \lambda_0 + \varepsilon$  und beschränken uns auf den Fall, daß  $A$  nach positiven Potenzen von  $\varepsilon$  entwickelbar ist, und daß nur das erste nicht verschwindende Glied dieser Entwicklung zum Werte des Exponenten merklich beiträgt bei solchen Werten von  $\varepsilon$ , für welche die Exponentialfunktion noch merklich von Null verschieden ist. Wir setzen also  $A = a\varepsilon^2$  und erhalten:

$$dW = \text{konst.} e^{-\frac{N}{RT} a\varepsilon^2} d\varepsilon.$$

Es gilt also in diesem Falle für die Abweichungen  $\varepsilon$  das Gesetz der zufälligen Fehler. Für den Mittelwert der Arbeit  $A$  erhält man den Wert:

$$\bar{A} = \frac{1}{2} \frac{R}{N} T.$$

Das Quadrat der Schwankung  $\varepsilon$  eines Parameters  $\lambda$  ist also im Mittel so groß, daß die äußere Arbeit  $A$ , welche man bei strenger Gültigkeit der Thermodynamik anwenden müßte, um den Parameter  $\lambda$  bei konstanter Energie des Systems von  $\lambda_0$  auf  $\lambda_0 + \sqrt{\varepsilon^2}$  zu verändern, gleich  $\frac{1}{2} \frac{R}{N} T$  ist (also gleich dem dritten Teil der mittleren kinetischen Energie eines Atoms).

Führt man für  $R$  und  $N$  die Zahlenwerte ein, so erhält man angenähert:

$$A = 10^{-16} T.$$

Wir wollen nun das gefundene Resultat auf einen kurz geschlossenen Kondensator von der (elektrostatisch gemessenen) Kapazität  $c$  anwenden. Ist  $\sqrt{p^2}$  die Spannung (elektrostatisch), welche der Kondensator im Mittel infolge der molekularen Unordnung annimmt, so ist

$$A = \frac{1}{2} c \overline{p^2} = 10^{-16} T.$$

Wir nehmen an, der Kondensator sei ein Luftkondensator und er bestehe aus zwei ineinandergeschobenen Plattensystemen von je 30 Platten. Jede Platte habe von den benachbarten des anderen Systems im Mittel den Abstand 1 mm. Die Größe der Platten sei 100 cm<sup>2</sup>. Die Kapazität  $c$  ist dann ca. 5000. Für gewöhnliche Temperatur erhält man dann

$$\sqrt{p_{\text{stat.}}^2} = 3,4 \cdot 10^{-9}.$$

In Volt gemessen erhält man

$$\sqrt{p_{\text{Volt}}^2} = 10^{-6}.$$

Denkt man sich die beiden Plattensysteme relativ zueinander beweglich, so daß sie vollständig auseinander geschoben werden können, so kann man erzielen, daß die Kapazität nach dem Auseinanderschoben von der Größenordnung 10 ist.

Nennt man  $\pi$  die Potentialdifferenz, welche durch das Auseinanderschieben aus  $p$  entsteht, so hat man

$$\sqrt{\pi^2} = 10^{-6} \cdot \frac{5000}{10} = 0,0005 \text{ Volt.}$$

Schließt man also den Kondensator bei zusammengeschobenen Plattensystemen kurz, und schiebt man dann, nachdem die Verbindung unterbrochen ist, die Plattensysteme auseinander, so erhält man zwischen den Plattensystemen Spannungsdifferenzen von der Größenordnung eines halben Millivolt.

Es scheint mir nicht ausgeschlossen zu sein, daß diese Spannungsdifferenzen der Messung zugänglich sind. Falls man nämlich Metallteile elektrisch verbinden und trennen kann, ohne daß hierbei noch andere *unregelmäßige* Potentialdifferenzen von gleicher Größenordnung wie die soeben berechneten auftreten, so muß man durch Kombination des obigen Plattenkondensators mit einem Multiplikator zum Ziele gelangen können. Es wäre dann ein der Brownschen Bewegung verwandtes Phänomen auf dem Gebiete der Elektrizität gegeben, daß zur Ermittlung der Größe  $N$  benutzt werden könnte.

Bern, Dezember 1906.

(Eingegangen 12. Dezember 1906.)

---