

Vol. 3, 10a. “On Boltzmann’s Principle and Some of Its Direct Consequences”

[Zurich, 2 November 1910]^[1]

Über das Boltzmannsche Prinzip und einige unmittelbar aus demselben fließende Folgerungen. [p. 1]

Die Thermodynamik beruht (bekanntlich) auf zwei Prinzipien, dem Energieprinzip (auch 1. Hauptsatz genannt) und dem Prinzip von der Nichtumkehrbarkeit des Naturgeschehens (auch 2. Hauptsatz genannt). (Dies letztere Prinzip von sagt aus.) Der Inhalt des letzteren Prinzip lässt sich (im Sinne der Planckschen) nach Planck so aussprechen

Alle Naturwissenschaft^[2] ist auf die Voraussetzung der (lückenlosen) vollständigen kausalen Verknüpfung jeglichen Geschehens begründet. Nehmen wir an, Galilei hätte bei seinen Pendelversuchen gefunden, dass dasselbe Pendel so schwingt, dass die Dauer einer Schwingung in unregelmässigster Weise wechselt. Nehmen wir ferner an, dass dieser Wechsel mit dem Wechsel irgend welcher anderer beobachtbarer Verhältnisse nicht hätte in Verbindung gebracht werden können. Dann wäre es Galilei unmöglich gewesen, seine Beobachtungen zu einem Gesetze zu vereinigen. Hätten alle uns zugänglichen Erscheinungen einen derart unregelmässigen Charakter, wie wir dies in dem soeben fingierten Falle uns vorgestellt haben, so wären die Menschen gewiss nie auf naturwissenschaftliche Bestrebungen verfallen.

Welchen Charakter mussten die Erscheinungen haben, damit Wissenschaft möglich sei? Darauf möchte man zuerst etwa folgendermassen antworten: Bringen wir ein System in einen bestimmten Zustand, so ist falls dies System von anderen Systemen—etwa durch grosse räumliche Entfernung—getrennt ist, so ist der zeitliche Ablauf der Zustände dieses Systems vollkommen bestimmt; d. h. bringen wir (zwei) beliebig viele gleichbeschaffene isolierte Systeme in genau denselben Zustand und überlassen wir diese Systeme sich selbst, so ist für alle diese Systeme der zeitliche Ablauf der Erscheinungen genau derselbe.

Wie steht es nun nach unserem heutigen Wissen mit der (lückenlosen) vollständigen kausalen Verknüpfung des Geschehens? Die Frage ist nicht zu beantworten, bevor man sie genauer fixiert hat. Wir wollen dies sogleich thun, indem wir uns eines Beispiels bedienen. Es liege ein Würfel aus Kupfer von gegebener Grösse vor (, der nach aussen durch eine für Wärme undurchlässige Hülle abgeschlossen ist. [p. 2]

Die Temperaturverteilung variere in dem Würfel zu einer bestimmten Zeit, die wir Anfangszeit nennen, in bestimmten sei vollständig bekannt.) In diesem Würfel (denken wir) stellen wir durch Einwirkungen von aussen eine ganz bestimmte Temperaturverteilung her und überlassen ihn dann, nachdem wir ihn mit einer wärmeisolierenden Hülle umgeben haben, sich selbst. Wir wissen, dass sich dann durch den Vorgang der Wärmeleitung im Laufe der Zeit ein Temperatúrausgleich vollzieht. Der Temperaturverlauf in allen Punkten des Würfels wird sich (im Laufe der Zeit in bestimmter Weise ändern) dabei als durch den Anfangszustand „eindeutig bestimmt“ erweisen; mit dem Ausdruck („in bestimmter Weise“) „eindeutig bestimmt“ meinen wir dabei, dass wir stets dieselben Temperaturverläufe wahrnehmen werden, wie oft wir auch das Experiment wiederholen mögen, d. h. wie oft wir auch die anfängliche Temperaturverteilung herstellen und den Würfel dann sich selbst überlassen mögen. Besteht diese eindeutige Bestimmtheit des Verlaufes, diese vollständige kausale Verknüpfung des Geschehens wirklich? Um einem naheliegenden, uns aber nicht interessierenden Einwand zu begegnen, stellen wir die Frage lieber in folgender Form: Konstatieren wir die vollständige kausale Verknüpfung des Geschehens stets mit umso grösserer Annäherung, je genauer wir den Anfangszustand realisieren, und je genauer wir den zeitlichen Verlauf messend verfolgen?

Der Standpunkt der Physiker dieser Frage gegenüber hat sich im Laufe des letzten Jahrhunderts erheblich geändert. Wenn wir von der Brownschen Bewegung, den radioaktiven Schwankungen und einigen wenigen anderen Erscheinungen einstweilen absehen, die erst in den letzten Jahren in den Brennpunkt des wissenschaftlichen Interesses gerückt wurden, so kommen wir entschieden zu dem Urteil, dass eine vollständige kausale Verknüpfung in dem zuletzt angegebenen Sinne nach der Erfahrung^[3] vorhanden sei. Trotzdem kamen die Physiker, und zwar speziell die Wärmetheoretiker dazu, die vollständige kausale Verknüpfung des Geschehens, genauer gesprochen des Geschehens soweit es Gegenstand der Beobachtung sein kann, in Abrede zu stellen. Werfen wir einen flüchtigen Blick auf diese Entwicklung! Aus der einfachen Vorstellung heraus, dass die Gase aus materiellen Punkten (Molekülen) bestehen, die im Wesentlichen nur durch Berührung (Zusammenstoss) aufeinander mechanisch einwirken, vermochte Clausius eine Beziehung zwischen den spezifischen Wärmen und der Konstante der Zustandsgleichung einatomiger Gase, sowie eine Beziehung zwischen Wärmeleitung, innerer Reibung und Diffusion von Gasen abzuleiten, welche Grössen bezw. Erscheinungen ohne Clausius' Theorie vollständig ohne Zusammenhang dastanden.^[4] Dieser grosse Erfolg veranlasste die Physiker dazu, die Wärmeerscheinungen auf unregelmässige Bewegungen der Moleküle zurückzuführen. Diese kinetische Theorie der Wärme brachte es aber mit sich, dass die Gesetze der

Wärmeleitung etc. nur als angenähert gültige Gesetze aufgefasst werden mussten; ein exakt gültiges Gesetz der Wärmeleitung kann es nach dieser Theorie überhaupt nicht geben, sondern nur ein Durchschnittsgesetz. Dass die Abweichungen von diesen Durchschnittsgesetzen für gewöhnlich sehr klein sein müssen ist prinzipiell gleichgültig.

Die durch die Erfahrung in so weitgehendem Masse gestützte kinetische Theorie ist aber nicht nur unvereinbar mit der Voraussetzung, dass das beobachtbare Geschehen (exakt) vollständig kausal verknüpft sei. Die von (Cla) Maxwell, Boltzmann und Gibbs ausgeführten Untersuchungen^[5] zeigen auch, dass beliebig grosse, der Beobachtung zugängliche Abweichungen von jenen Mittelwertgesetzen vorkommen müssen, wenn dies auch bei den meisten (der Erfahrung zugänglichen Erscheinungsgruppen) Systemen nach der Theorie so selten auftritt, dass wir nicht dazu kommen, jene Abweichungen wirklich zu konstatieren.

Am prägnantesten zeigt folgende wohlbekanntes Überlegung, dass die Gesetze der Wärmeleitung sowie alle anderen Gesetze, welche nichtumkehrbare Vorgänge betreffen, nicht exakt sein können. Nach der kinetischen Wärmetheorie ist die zeitliche Umkehrung jedes molekularen Bewegungsvorganges gleichfalls ein möglicher Bewegungsvorgang; also gibt es überhaupt keinen thermischen Vorgang, der nicht auch in umgekehrten Sinne verlaufen könnte. So muss es also als vom Standpunkt der molekularen Theorie der Wärme als möglich angesehen werden, dass durch blosse Wärmeleitung Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper überströmt. Warum beobachten wir dies nicht? Zeigt diese Überlegung nicht, dass die kinetische Theorie der Wärme fallen gelassen werden muss? [p. 4]

Diese Frage ist von Boltzmann beantwortet worden, und zwar in folgenden Sinne: Es sei irgend ein abgeschlossenes physikalisches System betrachtet, dessen Energie einen bestimmten gegebenen Wert habe. Wir bezeichnen alle beobachtbaren Zustände, welche dies System bei dem gegebenen Energiewert annehmen kann, mit $Z_1, Z_2 \dots Z_l$. Bei dem Beispiel des Kupferwürfels würde also jedes Z_v eine bestimmte Temperaturverteilung bedeuten, wobei im Ganzen l voneinander unterscheidbare Temperaturverteilungen möglich sind. Es werde nun aber angenommen, diese Zustände Z seien von ganz verschiedener Wahrscheinlichkeit, derart, dass von allen von einem gegebenen Zustände Z_a sehr wenig abweichenden Zuständen einer (Z_b) weitaus wahrscheinlicher ist als alle übrigen, wenigstens falls Z_a vom Zustande des sog. thermodynamischen Gleichgewichtes erheblich verschieden [ist]. Dann wird das System, falls es in den Zustand Z_a gebracht und dann sich selbst überlassen wird, weit wahrscheinlicher in den Zustand Z_b übergehen als in in einen andern der dem Zustand Z_a benachbarten Zustände. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass dies eintrete, kann der Einheit (d. h. der Gewissheit) beliebig nahe kommen, wobei es aber prinzipiell ausgeschlossen ist, dass dieser Übergang

[p. 5] vollkommen gewiss sei. D. h. Wenn wir das System sehr oft in den Zustand Z_a bringen, so wird auf den Zustand Z_a in der grossen Mehrzahl der Fälle, aber keineswegs immer der Zustand Z_b folgen; auch ein Übergang in jeden andern der dem Zustand Z_a benachbarten Zustände wird gelegentlich, wenn auch höchst selten, auftreten. Was vom Übergang aus dem Zustande Z_a in den benachbarten Zustand Z_b gesagt wurde, das gilt wieder von der Aenderung welche das System vom Zustande Z_b im folgenden Zeiteilchen erfährt. So gelangt man zu einer Auffassung der (scheinbar) nichtumkehrbaren Prozesse.

Diese Skizze von der Boltzmannschen Auffassung ist unvollständig. Es müssen noch die Fragen beantwortet werden: „Was ist unter der Wahrscheinlichkeit der einzelnen Zustände $Z_1, Z_2 \dots$ zu verstehen“ und „Warum ist ein Übergang von einem Zustande Z_a zu dem wahrscheinlichsten benachbarten Zustande Z_b wahrscheinlicher als ein Übergang zu übrigen benachbarten Zuständen?“

In der ersten dieser Fragen bemerken wir folgendes. Nach der (molekularen) kinetischen Theorie der Wärme kann es ein Temperaturgleichgewicht im strengen Sinne nicht geben. Derjenige Zustand, welchen wir den des Temperaturgleichgewichtes nennen, ist derjenige, welchen ein sich selbst ungeheuer lange überlassenes System am häufigsten hat. Aber es ist eine Konsequenz der kinetischen Theorie, dass das System alle möglichen Zustände im Laufe langer Zeiten von selbst annimmt, und zwar nimmt das System einen Zustand umso seltener an, je weiter dieser vom Zustande des thermodynamischen Gleichgewichts abliegt. Der unendlich lange sich selbst überlassene Kupferwürfel ändert unaufhörlich seine Temperaturverteilung, wobei er aber höchst selten Temperaturverteilungen annimmt, die sich beträchtlich von der Temperaturverteilung des Temperaturgleichgewichtes unterscheiden. Wenn wir ein System die ungeheuer lange Zeit T hindurch beobachtet denken, so wird es einen für die meisten Zustände Z_v ungewein kleinen Teil τ dieser Gesamtzeit geben, während dessen das System gerade den Zustand Z_v einnimmt. Das Verhältnis $\frac{\tau}{T}$ nennen wir die Wahrscheinlichkeit W des betreffenden Zustandes.

[p. 6] Legte man diese Definition der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes zu Grunde, so kann man allgemein einsehen, dass sich ein System aus einem Zustande Z_a im Durchschnitt so ändert, dass auf diesen Zustand der benachbarte Zustand Z_b grösster Wahrscheinlichkeit folgt. Ich muss dies nur erwähnen, ohne auf die Begründung einzutreten. (Dies ist die Antwort auf die zweite der oben gestellten Fragen.)

Wesentlich ist, dass man die Definition der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes unabhängig von dem kinetischen Bilde definieren kann; die Wahrscheinlichkeit W ist eine prinzipiell der Beobachtung zugängliche Grösse, wenn auch deren direkte

Beobachtung wegen der Kürze der uns zur Verfügung stehenden Zeit in den meisten Fällen ausgeschlossen ist.

Überlässt man ein System in einem vom thermodynamischen Gleichgewicht erheblich verschiedenen Zustande sich selbst, so nimmt es successive Zustände von grösserem W an. Diese Eigenschaft hat die Zustandswahrscheinlichkeit W mit der Entropie S des Systems gemeinsam, und es hat Boltzmann gefunden, dass zwischen W und S die Beziehung

$$S = k \lg W$$

besteht, wobei k eine universelle, d.h. von der Wahl des Systems unabhängige Konstante bedeutet. (Dies ist die wichtige Gleichung, die dem mathematischen Ausdruck der Boltzmannschen Auffassung)

Diese Boltzmannsche Gleichung kann in zwei verschiedenen Weisen angewendet werden. Es kann erstens ein mehr oder weniger vollständiges molekular-theoretisches Bild vorliegen, auf Grund dessen man die Wahrscheinlichkeit W berechnen kann. Die Boltzmannsche Gleichung liefert dann die Entropie S . So wurde Boltzmanns Gleichung bisher meist angewendet.

Beispiel.^[6] In einem Volumen V_0 seien N Moleküle, d. h. ein Grammolekül, gewisser Art vorhanden. Das Volumen sei so gross im Vergleich zum Eigenvolumen der N Moleküle, und die ausser den N Molekülen vorhandene Materie—falls solche vorhanden ist—über V_0 gleichmässig verteilt, derart, dass für jedes der N Moleküle die verschiedenen Punkte von V_0 gleichwertig sind. Es ist dies ein unvollständiger Ausdruck des Bildes, welchen wir uns von einem idealen Gase oder von einer verdünnten Lösung machen. Wie gross ist die Wahrscheinlichkeit W dafür, dass sich alle N Moleküle in einem zufällig herausgegriffenen Augenblick im Teilvolumen V des Volumens V_0 befinden? [p. 7]

Eine einfache Überlegung ergibt

$$W = \left(\frac{V}{V_0}\right)^N.$$

Hieraus finden wir mit Benutzung der Boltzmannschen (Konstant) Gleichung

$$S = kN \lg\left(\frac{V}{V_0}\right) = kN \lg V + \text{konst.},$$

wobei die Konstante „konst“ wohl von der Temperatur, nicht aber vom Volumen abhängen kann. Hieraus erhalten wir sogleich die Kraft, welche die N Moleküle auf eine Wand auszuüben vermögen, die sie zwingt, im Volumen V zu verbleiben. Ist nämlich die Energie des Systems von V unabhängig, und bedeutet G die bei einer unendlich kleinen Vergrösserung des Volumens V auf umkehrbarem Wege aufgenommene Arbeit, so ist

$$pdV = +G = +TdS = +kNT\frac{dV}{V},$$

also $pV = kNT.$

Wir haben also die Gleichung der idealen Gase und des osmotischen Druckes erhalten. Dabei zeigt sich gleichzeitig, dass die universelle Konstante kN dieser Gleichung der Konstante R der Gasgleichung gleich ist.

Die Hauptbedeutung der Boltzmannschen Gleichung liegt aber nach meiner Meinung nicht darin, dass man bei bekanntem molekularem Bilde mit ihrer Hilfe die Entropie berechnen kann. Die wichtigste Anwendungsweise besteht vielmehr darin, dass man aus der (auf Grund thermodynamisch) empirisch ermittelten Entropiefunktion S mit Hilfe von Boltzmanns Gleichung umgekehrt die statistischen Wahrscheinlichkeit[en] der einzelnen Zustände ermitteln kann. Man erhält so eine Möglichkeit, zu beurteilen, wieviel das Verhalten der Systeme abweicht von demjenigen Verhalten, welches die Thermodynamik fordert.

[p. 8]

Beispiel.^[7] In einer Flüssigkeit suspendiertes Teilchen, das etwas schwerer ist als die von ihm verdrängte Flüssigkeit.

Ein solches Teilchen sollte nach der Thermodynamik auf den Boden des Gefäßes sinken und dort bleiben. Nach Boltzmanns Gleichung aber wird jeder Höhe z über dem Boden eine Wahrscheinlichkeit W zukommen; das Teilchen wechselt seine Höhe ohne Aufhören in unregelmässiger Weise. Wir wollen S und daraus W bestimmen. Ist μ die Masse des Teilchens, μ_0 diejenige der von ihm verdrängten Flüssigkeit, so muss man die Arbeit $A = (\mu - \mu_0)gz$ aufwenden um das Teilchen auf die Höhe z vom Boden zu heben. Damit hiebei die Energie des Systems konstant bleibe, muss man dem System die Wärmemenge $G = A$ entziehen, wobei die Entropie um $\frac{G}{T} = \frac{A}{T}$ abnimmt. Es ist also

$$S = \text{konst} - \frac{1}{T}(\mu - \mu_0)gz.$$

Aus der Boltzmannschen Gleichung folgt daraus, wenn man für k den Wert $\frac{R}{N}$ einsetzt:

$$W = \text{konst} e^{-\frac{N}{RT}(\mu - \mu_0)gz}.$$

Sind viele gleiche Teilchen statt eines einzigen in der Flüssigkeit vorhanden, so gibt die rechte Seite der Gleichung die Verteilungsdichte der Teilchen in Funktion der Tiefe an. Diese Beziehung hat Perrin geprüft und bestätigt gefunden.^[8]

Aus dieser Beziehung kann sehr leicht das Gesetz der Brownschen Bewegung gefolgert werden. Es folgt nämlich aus ihr zunächst unmittelbar, dass die mittlere Höhe \bar{z} eines Teilchens über dem Gefäßboden gleich

$$\frac{\int z e^{-\frac{N}{RT}(\mu - \mu_0)gz} dz}{\int e^{-\frac{N}{RT}(\mu - \mu_0)gz} dz} = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{g(\mu - \mu_0)}$$

ist. Nun fällt das Teilchen aber wegen seiner grösseren Dichte nach dem Gesetz von

$$\text{Stokes in der Zeit } \tau \text{ um } D = \frac{g(\mu - \mu_0)}{6\pi\eta P} \tau$$

in der Zeit τ , wenn η den Koeffizienten der Viskosität der Flüssigkeit und P den Radius des (kugelförmigen) Teilchens bedeutet. Ausserdem wird aber in derselben Zeit τ infolge der Unregelmässigkeit des molekularen Wärmevorganges eine Strecke Δ nach oben oder unten verschoben, wobei positive und negative Werte von Δ gleich oft vorkommen, also $\overline{\Delta} = 0$ ist. [p. 9]

Ein Teilchen, das vor Ablauf der Zeit τ in der Höhe z sich befindet, ist nach Ablauf von τ in der Höhe $z - D + \Delta = z'$. Da das Verteilungsgesetz aller Teilchen von der Zeit nicht abhängen soll, muss der Mittelwert von z^2 gleich dem von z'^2 sein, also

$$\overline{(z - D + \Delta)^2} = \overline{z^2},$$

oder bei genügend kleinem τ D^2 zu vernachlässigen und $\overline{z\Delta} = \overline{D\Delta} = 0$ ist

$$\overline{\Delta^2} = 2\overline{z}D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{3\pi\eta P} \tau.$$

Dies ist das bekannte Gesetz der Brownschen Bewegung, welches ebenfalls durch die Erfahrung bestätigt wurde.^[9]—

Das eben behandelte Beispiel von dem in der Flüssigkeit schwebenden Teilchen gibt eine treffliche Veranschaulichung von Boltzmanns Auffassung der nicht umkehrbaren Vorgänge. Stellen wir uns nämlich ein suspendiertes Teilchen vor, das in einem so hohen Gefäss sich befindet, und so viel schwerer als die verdrängte Flüssigkeit ist, dass der Ausdruck für die Wahrscheinlichkeit W schon in geringer Höhe z über dem Gefässboden gegenüber dem Werte W_0 für $z = 0$ sehr klein ist, so wird sich das Teilchen sehr selten beträchtlich über den Boden erheben, wenn es einmal am Boden unten gewesen ist (thermodynamisches Gleichgewicht). Wenn wir das Teilchen auf eine beträchtliche Höhe z heben, so wird es offenbar mit grösster Wahrscheinlichkeit zurücksinken (bis zu jener geringen Distanz über dem) (nicht umkehrbarer Prozess) bis zum Boden, um dann in der Nähe desselben ebenso wie vorhin auf- und ab zu tanzen. Wenn dies Zurücksinken nicht in der überwältigenden Zahl der Fälle stattfände, könnte eben eine Wahrscheinlichkeitsfunktion von dem angenommenen Charakter nicht zutreffen.—

Bevor ich auf weitere Anwendungen der Boltzmannschen Gleichung eingehe, will ich eine allgemeine Folgerung aus derselben ziehen, betreffend die mittlere [p. 10]

Grösse der Schwankungen, welche die Parameter eines Systems um die Werte des idealen thermodynamischen Gleichgewichtes herum ausführen.^[10] $\lambda_1 \dots \lambda_n$ seien Parameter, die den Zustand eines Systems bestimmen. Die Nullwerte der λ seien so gewählt, dass beim Temperaturgleichgewicht $\lambda_1 = \lambda_2 \dots = 0$ sei. Die Arbeit, welche man nach der Thermodynamik leisten müsste, um das System aus dem Zustande thermodynamischen Gleichgewichtes in den durch die Werte $\lambda_1 \dots \lambda_n$ charakterisierten, dem Zustande thermodynamischen Gleichgewichtes sehr benachbarten Zustand zu bringen, sei

$$A = \sum A_v = \sum_1^n \frac{a_v}{2} \lambda_v^2.$$

Damit nach Herstellung des Zustandes die Energie des Systems dieselbe sei wie vorher, muss demselben die Wärmemenge $G = A$ entzogen werden, was einer Abnahme der Entropie des Systems um $\frac{G}{T} = \frac{A}{T}$ entspricht. Wenn also das System von selbst den betrachteten Zustand angenommen hat, ist seine Entropie

$$S = \text{konst} - \frac{1}{T} \sum_1^n \frac{a_v}{2} \lambda_v^2.$$

Setzt man dies ein in die Boltzmannsche Gleichung, so erhält man

$$W = \text{konst } e^{-\frac{N}{RT} \sum_1^n \frac{a_v}{2} \lambda_v^2}$$

In diesem Falle gilt also für die Abweichungen der einzelnen Parameter von Werten des thermodynamischen Gleichgewichtes das Gaussche Fehlergesetz. Für den Mittelwert \overline{A}_v der Arbeit, welche man nach der Thermodynamik aufwenden müsste, um durch einen umkehrbaren Vorgang den Parameter λ_v vom Gleichgewichtswerte zum zeitlichen Mittelwerte $\sqrt{\overline{\lambda_v^2}}$ zu bringen, erhält man den Wert

$$\overline{A}_v = \frac{RT}{2N}$$

Man kann dies Resultat so aussprechen. Falls A in der oben angegebenen Weise in der Umgebung des thermodynamischen Gleichgewichtes sich darstellen lässt, stellen sich Abweichungen vom Zustande idealen thermodynamischen Gleichgewichtes von selbst ein; diese Abweichungen sind im Mittel für jeden Parameter so gross, dass die nach der Thermodynamik zur willkürlichen Erzeugung der Abwei-

[p. 12]

chung nötige Arbeit gleich ist dem dritten Teil der mittleren kinetischen Energie der fortschreitenden Bewegung eines Gasmoleküls bei derselben Temperatur. Wahrnehmbare Abweichungen vom Zustande des idealen thermodynamischen Gleichgewichts treten also überall da ein, wo durch Leistung einer so kleinen Arbeit ein wahrnehmbarer Effekt erzielt werden kann. Die Messung jeder derartigen Abweichung liefert uns eine Bestimmung der Energie des einatomigen Gasmoleküls, also auch eine Bestimmung der absoluten Atomgrösse.

Eine sehr interessante Anwendung dieses allgemeinen Resultates hat Smoluchowski angegeben. Nach der klassischen Thermodynamik sind die unabhängigen Bestandteile einer Phase im Falle thermodynamischen Gleichgewichtes gleichmässig über das Volumen der Phase verteilt. Nach dem vorher Gesagten müssen dagegen Unregelmässigkeiten in der räumlichen Verteilung der Materie auftreten, die desto grösser sind, je geringere Kräfte sich einer Veränderung der gleichmässigen Verteilung der Materie bzw. der einzelnen unabhängigen Bestandteile entgegenstellen. Die Phase ist also in Wirklichkeit inhomogen, was sich durch eine optische Trübung (Opaleszieren) derselben bemerkbar macht. Dieses Opaleszieren ist besonders stark in der Nähe der kritischen Zustände (bei einheitlichen Substanzen und bei Lösungen), weil hier einer Aenderung der Dichte bzw. Konzentration sich nur geringe Kräfte entgegenstellen. Ich habe kürzlich gezeigt, dass auf Grund der skizzierten Auffassung Smoluchowskis eine exakte Berechnung des durch Opaleszenz abgebeugten Lichtes möglich ist.^[11]

Endlich möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass sich mit Hilfe der Boltzmannschen Gleichung aus dem Gesetze der Wärmestrahlung in einfacher Weise die statistischen Eigenschaften der Wärmestrahlung ableiten lassen, und zwar ohne dass die Elektromagnetik und die kinetische Theorie der Wärme zuhulfe genommen werden müssten. Das Problem ist folgendes. In einem Hohlraum, der von undurchsichtigen Körpern von der Temperatur T umgeben ist, befindet sich Strahlung von durch die Temperatur allein bestimmter Qualität. Durch eine Fläche σ , die irgendwo im (Strahlungs)Hohlraum gelegt gedacht wird geht in der Zeit τ eine bestimmte Strahlungsenergie E hindurch, deren Richtungsbereich durch den Elementarkegel $d\Omega$ gegeben, und deren Frequenzbereich $d\nu$ sei. Denkt man sich diese Strahlungsenergie oft, und zwar ganz genau, gemessen, so würde man nicht stets die gleiche Grösse E finden, sondern eine von einem Mittelwert E_0 etwas abweichende Grösse $E = E_0 + \varepsilon$. Man fragt nach dem quadratischen Mittelwert $\overline{\varepsilon^2}$ dieser Grösse ε . Dies Problem hat deshalb ein wesentliches Interesse, weil dessen Lösung eine Aussage über die Struktur der Wärmestrahlung enthält.



[p. 13]

Die Art, wie dies Problem gelöst werden kann, will ich nur andeuten. Wenn ein beliebiger Körper K mit einem solchen von relativ unendlich grosser Wärmekapazität in wärmeleitender Verbindung steht, so wird nach der Thermodynamik K die Temperatur jenes zweiten Körpers annehmen und dauernd behalten. Nach dem Boltzmannschen Prinzip wird aber die Temperatur von K unaufhörlich sich ändern, wobei sie sich allerdings selten beträchtlich von der Temperatur des thermischen Gleichgewichtes entfernt; die Boltzmannsche Gleichung liefert den Mittelwert jener Temperaturschwankungen. Die so erhaltenen Temperaturschwankungen sind vollkommen unabhängig davon, auf welche Weise der thermische Verkehr zwischen K und dem relativ unendlich grossen Körper stattfindet; die Temperaturschwankung ist also auch dann von der berechneten Grösse, wenn dieser thermische Verkehr ausschliesslich auf dem Wege der Strahlung stattfindet. Man hat also dann nur noch die Frage zu untersuchen: welches müssen die statistischen Eigenschaften der Strahlung sein, damit sie die berechneten Temperaturschwankungen wirklich erzeuge? Führt man die angedeutete Untersuchung durch, so erhält man das Resultat, dass die zeitlichen Schwankungen der Wärmestrahlung bei geringer Strahlungsintensität und grosser Frequenz weit grösser sind, als nach unserer heutigen Theorie zu erwarten wäre.—^[12]

[p. 14]

Stellen wir nun zum Schlusse noch einmal die Frage: „Sind die beobachtbaren physikalischen Thatsachen vollständig kausal miteinander verknüpft?“, so müssen wir diese Frage entschieden verneinen. Die Lagen, welche ein in Brownscher Bewegung begriffenes Teilchen in zwei um eine Sekunde auseinanderliegenden Zeitwerten einnimmt, müssen stets auch dem gewissenhaftesten Beobachter als voneinander unabhängig erscheinen, und dem grössten Mathematiker wird es nie gelingen, den von einem solchen Teilchen in einem bestimmten Fall in einer Sekunde zurückgelegten Weg auch nur annähernd vorzuberechnen. Nach der Theorie müsste man, um das zu können, Lage und Geschwindigkeit aller Einzelmoleküle genau kennen, was prinzipiell ausgeschlossen erscheint. Indessen führen uns die (exakten) allenthalben sich bewährenden Mittelwertsgesetze sowie die in jenen Gebieten feinsten Wirkungen gültigen statistischen Gesetze über die Schwankungen zu der Überzeugung, dass wir an der Voraussetzung der vollständigen kausalen Verknüpfung des Geschehens in der Theorie festhalten müssen, auch wenn wir nicht hoffen dürfen, durch verfeinerte Beobachtungen von der Natur die unmittelbare Bestätigung dieser Auffassung je zu erlangen.

AD (SzZuZB, Nachlass H. Zangger). [85 481]. The document consists of thirteen numbered pages, with pages 11, 12, and 13 numbered as 12, 13, and 14. Numbering is here provided in the margins in square brackets.

^[1]Presumably notes for a lecture delivered to the Physikalische Gesellschaft Zürich on 2 November 1910 (see “Protokoll der 5. Sitzung der Phys. Gesellschaft, 2 Nov. 1910” [SzZuZB,

Nachlass Zangger]). The meeting took place at the Zunfthaus zur Zimmerleuten, began at 8:15 P.M., and was presided over by Prof. E. Lüdin. Twenty-three members and fourteen guests were present. The minutes of the meeting provide the following abstract: "Der Referent interpretiert zuerst das Boltzmannsche Prinzip. Dasselbe lautet: $S=k \lg(W)$, wobei W die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes mit dem Entropiewert S eines isolierten Systems bedeutet. Darauf wird gezeigt, dass k eine universelle Konstante ist die durch die Gaskonstante R , die Zahl N der in einem Grammkül enthaltenen Moleküle ausgedrückt werden kann, gemäss der Gleichung $k=R/N$. Die statistische Wahrscheinlichkeit W eines Zustandes kann mittelst der Boltzmannschen Gleichung durch die auf thermodynamischem Wege in jedem einzelnen Falle zu bestimmende Grösse S berechnet werden. Auf diesem Wege wurde die Gesetze der Brownschen Bewegung abgeleitet, es wird der Weg angegeben, auf dem das von durchstrahlten homogenen Flüssigkeiten & Flüssigkeitsgemischen insbesondere in der Nähe des kritischen Zustandes durch Opaleszenz seitlich angestrahlte Licht exakt berechnet werden kann." The minutes state that the lecture gave rise to a "very lively" ("äusserst lebhaft") debate, in which participated, among others, Aurel Stodola, Pierre Weiss, and Georg Bredig. The meeting concluded at 10:45 P.M.

^[2]"Naturwissenschaft" was corrected from "Wissenschaft." Similarly, at the end of the paragraph, "naturwissenschaftliche" was corrected from "wissenschaftliche."

^[3]The words "nach der Erfahrung" were interlineated.

^[4]Rudolf Clausius (1822–1888) had been Professor of Physics at the Zurich Polytechnic from 1857 to 1867 and was succeeded by Einstein's teacher Heinrich F. Weber. For a historical discussion of Clausius's work, see *Brush 1976*, pp. 160–182, and *Jungnickel and McCormach 1986*, pp. 163–169, 193–202. Weber's lectures on the theory of heat closely followed Clausius's approach, and according to later testimony, Einstein was familiar with Clausius's "general investigations of kinetic theory" (see Vol. 2, the editorial note, "Einstein on the Foundations of Statistical Physics," p. 42, note 14). The achievements attributed here to Clausius, i.e., the ratio of specific heats, and the relationship between heat conduction, viscosity, and diffusion, are discussed—without mentioning Clausius's name—and derived within the framework of the molecular theory of heat in Einstein's lecture notes for his course on the kinetic theory of heat, held at the University of Zurich in the summer of 1910 (Vol. 3, Doc. 4, pp. 179–188).

^[5]Around the time of this talk, Einstein confessed: "I only wish to add that the road taken by Gibbs in his book, which consists in one's starting directly from the canonical ensemble, is in my opinion preferable to the road I took. Had I been familiar with Gibbs's book at that time, I would not have published those papers at all, but would have limited myself to the discussion of just a few points" ("Ich bemerke nur noch, daß der von Gibbs in seinem Buche eingeschlagene Weg, der darin besteht, daß man gleich von einer kanonischen Gesamtheit ausgeht, nach meiner Meinung, dem von mir eingeschlagenen vorzuziehen ist. Wenn mir das Gibbssche Buch damals bekannt gewesen wäre, hätte ich jene Arbeiten überhaupt nicht publiziert, sondern mich auf die Behandlung einiger weniger Punkte beschränkt"; (*Einstein 1911c* [Vol. 3, Doc. 10]). For Einstein's reading of Maxwell, Boltzmann, and Gibbs, see Vol. 2, the editorial note, "Einstein on the Foundations of Statistical Physics," p. 44.

^[6]The following argument was also made in §5 of *Einstein 1905i* (Vol. 2, Doc. 14, pp. 158–160).

^[7]The following problem is also discussed in Einstein's lecture notes on the kinetic theory of gases, Vol. 3, Doc. 4, pp. 234–236.

^[8]In *Perrin 1908*.

^[9]The relation was derived in §5 of *Einstein 1905k* (Vol. 2, Doc. 16, p. 234). See Vol. 2, the editorial note, "Einstein on Brownian Motion," pp. 206–222, for further discussion.

^[10]The following argument was also given in §2 of *Einstein 1910d* (Vol. 3, Doc. 9).

^[11]Einstein's paper on critical opalescence (*Einstein 1910d* [Vol. 3, Doc. 9], received by *Annalen der Physik* on 8 October 1910), followed up on an earlier contribution by Marian von Smoluchowski (*Smoluchowski 1908*). Smoluchowski had shown how the phenomenon of critical opalescence arises as a result of statistical density fluctuations in the vicinity of the critical point. Einstein gave a detailed calculation of the quantity of light given off laterally through opalescence on the basis of Maxwell's equations. In the first two paragraphs of his paper, Einstein discussed more generally the use and meaning of Boltzmann's principle for the case in which one does not have a detailed molecular theory at hand. Although Einstein thought the argument in principle to be valid near the critical point to any

approximation, it nevertheless fails because he assumed that density fluctuations in different volume elements are statistically independent and because he did not take into account the fact that the correlation function diverges as one approaches the critical point, where density fluctuations in different volume elements become correlated. This was pointed out a few years later in *Ornstein and Zernike 1915*. For further historical discussion, see Vol. 3, the editorial note, "Einstein on Critical Opalescence," pp. 283–285.

^[12]For quantitative considerations, see *Einstein 1914a* (Vol. 3, Doc. 26).