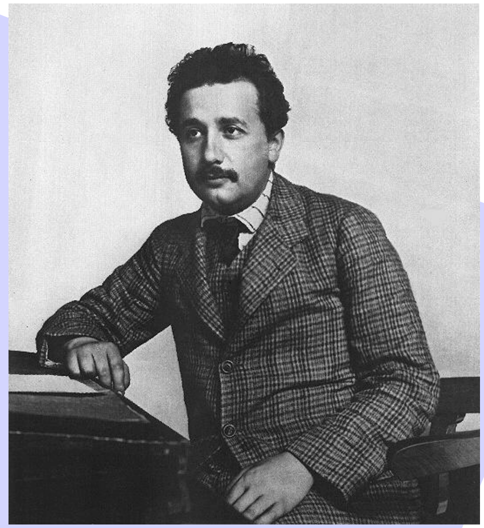
Atoms
Entropy
Quanta



Einstein's Statistical Physics of 1905

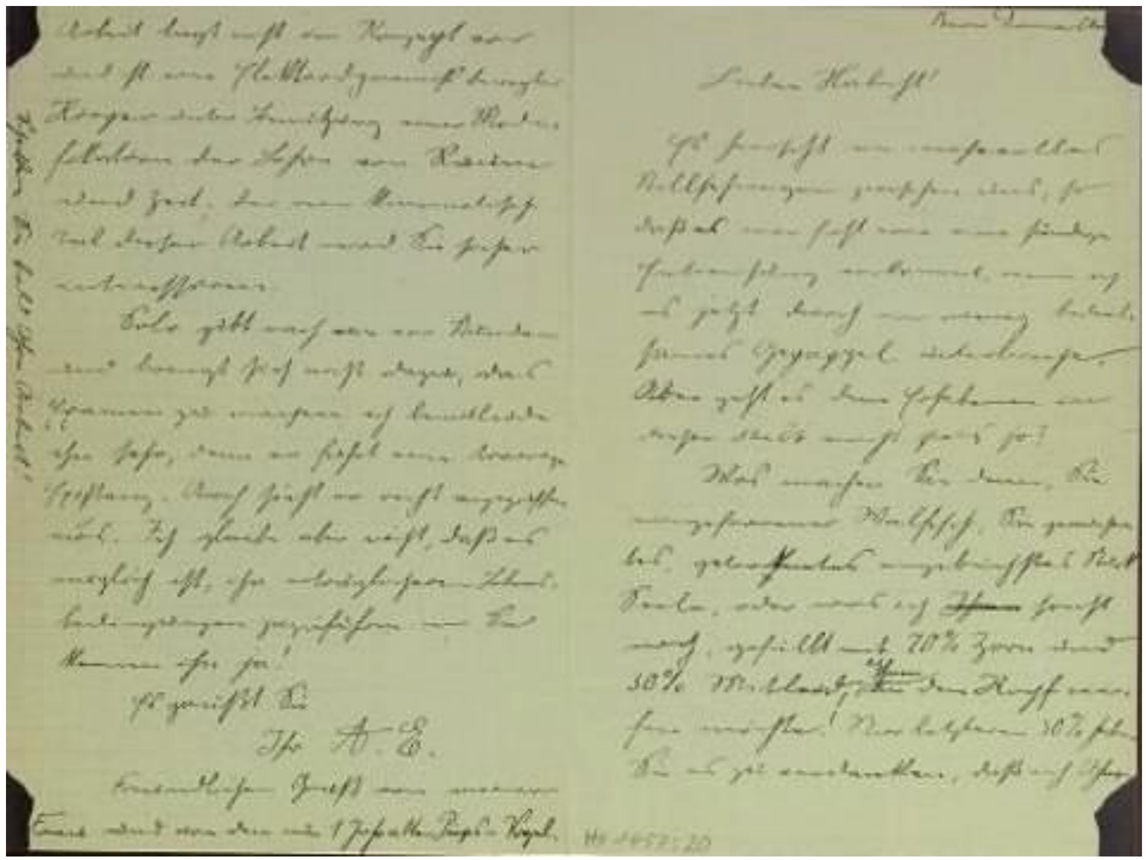
John D. Norton
Department of History and Philosophy of Science
Center for Philosophy of Science
University of Pittsburgh

February 9, 2011

Einstein writes
to a friend in 1905

“Dear Habicht….”

Einstein to Conrad Habicht
18th or 25th May 2005



"…you frozen whale, you smoked, dried, canned piece of sole…"

…So, what are you up to, you frozen whale, you smoked, dried, canned piece of sole…? … Why have you still not sent me your dissertation? …Don't you know that I am one of the 1.5 fellows who would read it with interest and pleasure, you wretched man? I promise you four papers in return…

The [first] paper deals with radiation and the energy properties of light and is very revolutionary, as you will see if you send me your work *first*.

The second paper is a determination of the true sizes of atoms from the diffusion and the viscosity of dilute solutions of neutral substances.

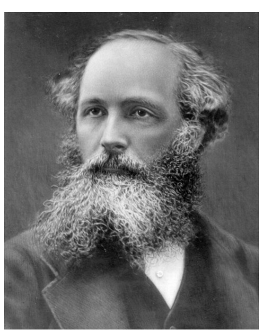
The third proves that, on the assumption of the molecular kinetic theory of heat, bodies on the order of magnitude 1/1000 mm, suspended in liquids, must already perform an observable random motion that is produced by thermal motion;…

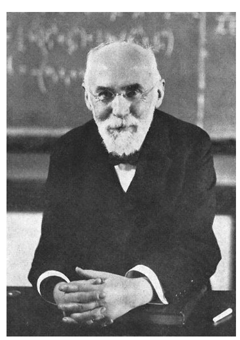
The fourth paper is only a rough draft at this point, and is an electrodynamics of moving bodies which employs a modification of the theory of space and time; th3 purely kinematical part of this paper will surely interest you.

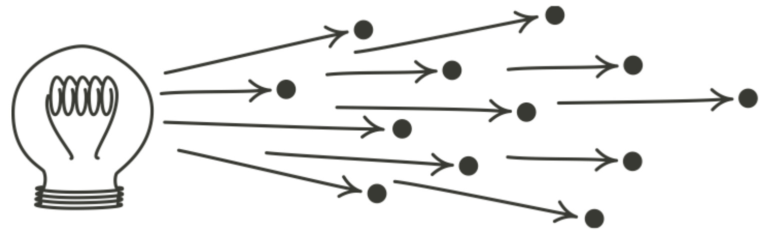
"…and is very revolutionary"

Einstein's assessment of his light quantum paper.

Light as depicted by Maxwell-Lorentz electrodynamics,
the greatest theoretical achievement of 19thc. Science





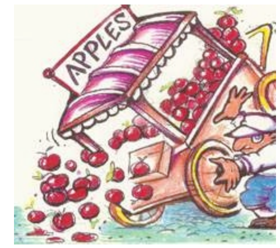


"Monochromatic radiation of low density behaves--as long as Wien's radiation formula is valid [i.e. at high values of frequency/ temperature]--in a thermodynamic sense, as if it consisted of mutually independent energy quanta of magnitude [h[illegible]]."

Why is the light quantum alone "very revolutionary"?

1 "Light quantum/photoelectric effect paper"
"On a heuristic viewpoint concerning the production and transformation of light."
Annalen der Physik, 17(1905), pp. 132-148.(17 March 1905)

The great achievement of 19thc. physics, Maxwell-Lorentz electrodynamics, is **overturned**.



2 Einstein's doctoral dissertation
"A New Determination of Molecular Dimensions"
Buchdruckerei K. J. Wyss, Bern, 1905. (30 April 1905)
Also: Annalen der Physik, 19(1906), pp. 289-305.

3 "Brownian motion paper."
"On the motion of small particles suspended in liquids at rest required by the molecular-kinetic theory of heat."
Annalen der Physik, 17(1905), pp. 549-560.(May 1905; received 11 May 1905)

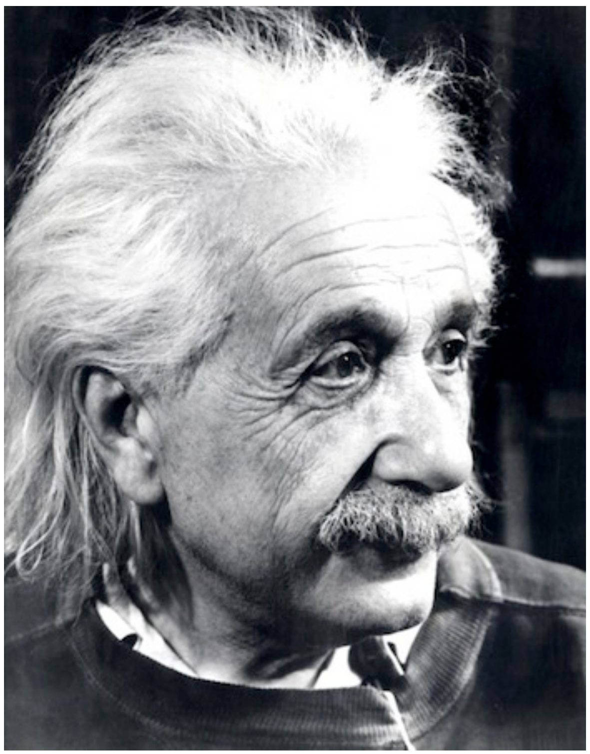
Atoms are real and must appear in our treatments of matter. The Maxwell-Boltzmann program is fulfilled.

4 Special relativity
"On the Electrodynamics of Moving Bodies,"
Annalen der Physik, 17 (1905), pp. 891-921. (June 1905; received 30 June, 1905)

5 $E=mc^2$
"Does the Inertia of a Body Depend upon its Energy Content?"
Annalen der Physik, 18(1905), pp. 639-641. (September 1905; received 27 September, 1905)

Results implicit in Maxwell-Lorentz electrodynamics are extracted and made general.

Einstein's light quantum paper initiated a reappraisal of the physical constitution of light that is not resolved over 100 years later.



"All these fifty years of conscious brooding have brought me no nearer to answering the question, What are light quanta? Nowadays every Tom, Dick and Harry thinks he knows it, but he is mistaken."

Einstein to Besso, Dec. 12, 1951

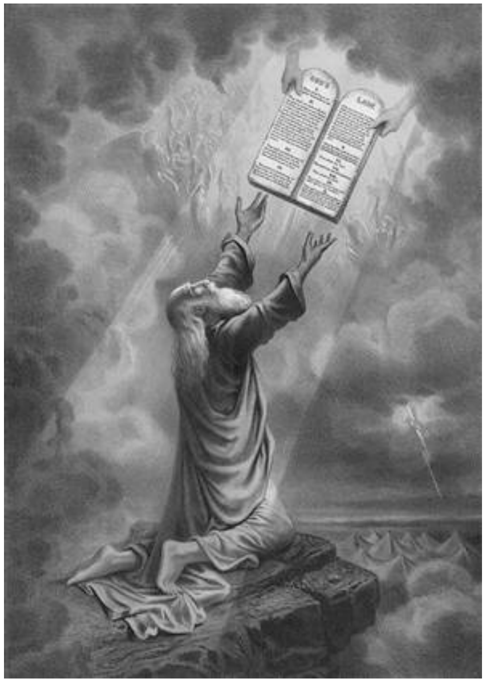
This talk.

How

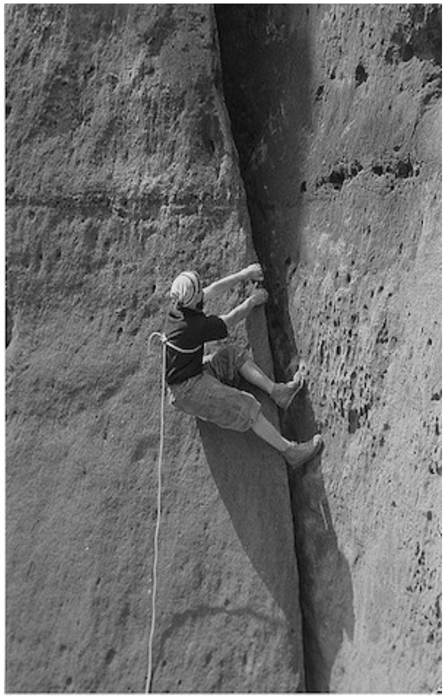
did he do it?

Was it….

Inscrutable inspiration?



Systematic exploration?



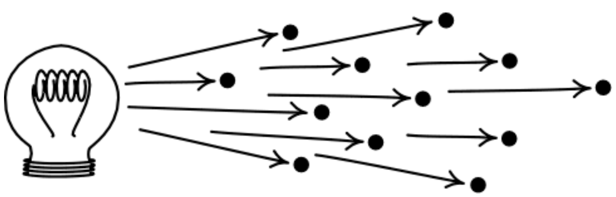
…it was a bit of both…

The *content*

of Einstein’s discovery was quite extraordinary:

High frequency light energy exists in
- many,
- independent,
- spatially localized

points.



The *method*

of Einstein’s discovery was familiar and secure.

Einstein’s research program in statistical physics from first publication of 1901:

How can we infer the microscopic properties of matter from its macroscopic properties?

The statistical papers of 1905: the analysis of thermal systems consisting of
- many,
- independent
- spatially localized,

points.

Ideal gases,
Dilute sugar solutions,
Small particles in suspension

My goal is NOT…

…to give a fine-grained reconstruction of Einstein's pathway to the light quantum.

My goal IS to show…

If we locate Einstein's light quantum paper against the background of electrodynamic theory, its claims are so far beyond bold as to be foolhardy.

If we locate Einstein's light quantum paper against the background of his work in statistical physics,
its methods are an inspired variation of ones repeated used and proven effective in other contexts on very similar problems.

The Light Quantum Paper of 1905

The Light Quantum Paper

6. *Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt; von A. Einstein.*

Zwischen den theoretischen Vorstellungen, welche sich die Physiker über die Gase und andere ponderable Körper gebildet haben, und der Maxwellschen Theorie der elektromagnetischen Prozesse im sogenannten leeren Raume besteht ein tiefgreifender formaler Unterschied. Während wir uns nämlich den Zustand eines Körpers durch die Lagen und Geschwindigkeiten einer zwar sehr großen, jedoch endlichen Anzahl von Atomen und Elektronen für vollkommen bestimmt ansehen, bedienen wir uns zur Bestimmung des elektromagnetischen Zustandes eines Raumes kontinuierlicher räumlicher Funktionen, so daß also eine endliche Anzahl von Größen nicht als genügend anzusehen ist zur vollständigen Festlegung des elektromagnetischen Zustandes eines Raumes. Nach der Maxwellschen Theorie ist bei allen rein elektromagnetischen Erscheinungen, also auch beim Licht, die Energie als kontinuierliche Raumfunktion aufzufassen, während die Energie eines ponderabeln Körpers nach der gegenwärtigen Auffassung der Physiker als eine über die Atome und Elektronen erstreckte Summe darzustellen ist. Die Energie eines ponderabeln Körpers kann nicht in beliebig viele, beliebig kleine Teile zerfallen, während sich die Energie eines von einer punktförmigen Lichtquelle ausgesandten Lichtstrahles nach der Maxwellschen Theorie (oder allgemeiner nach jeder Undulationstheorie) des Lichtes auf ein stets wachsendes Volumen sich kontinuierlich verteilt.

Die mit kontinuierlichen Raumfunktionen operierende Undulationstheorie des Lichtes hat sich zur Darstellung der rein optischen Phänomene vortrefflich bewährt und wird wohl nie durch eine andere Theorie ersetzt werden. Es ist jedoch im Auge zu behalten, daß sich die optischen Beobachtungen auf zeitliche Mittelwerte, nicht aber auf Momentanwerte beziehen, und es ist trotz der vollständigen Bestätigung der Theorie der Beugung, Reflexion, Brechung, Dispersion etc. durch das

Experiment wohl denkbar, daß die mit kontinuierlichen Raumfunktionen operierende Theorie des Lichtes zu Widersprüchen mit der Erfahrung führt, wenn man sie auf die Erscheinungen der Lichterzeugung und Lichtverwandlung anwendet.

Es scheint mir nun in der Tat, daß die Beobachtungen über die „schwarze Strahlung", Photolumineszenz, die Erzeugung von Kathodenstrahlen durch ultraviolettes Licht und andere die Erzeugung bez. Verwandlung des Lichtes betreffende Erscheinungsgruppen besser verständlich erscheinen unter der Annahme, daß die Energie des Lichtes diskontinuierlich im Raume verteilt sei. Nach der hier ins Auge zu fassenden Annahme ist bei Ausbreitung eines von einem Punkte ausgehenden Lichtstrahles die Energie nicht kontinuierlich auf größer und größer werdende Räume verteilt, sondern es besteht dieselbe aus einer endlichen Zahl von in Raumpunkten lokalisierten Energiequanten, welche sich bewegen, ohne sich zu teilen und nur als Ganze absorbiert und erzeugt werden können.

Im folgenden will ich den Gedankengang mitteilen und die Tatsachen anführen, welche mich auf diesen Weg geführt haben, in der Hoffnung, daß der darzulegende Gesichtspunkt sich einigen Forschern bei ihren Untersuchungen als brauchbar erweisen möge.

§ 1. Über eine die Theorie der „schwarzen Strahlung" betreffende Schwierigkeit.

Wir stellen uns zunächst auf den Standpunkt der Maxwellschen Theorie und Elektronentheorie und betrachten folgenden Fall. In einem von vollkommen reflektierenden Wänden eingeschlossenen Raumes befinde sich eine Anzahl Gasmoleküle und Elektronen, welche freibeweglich sind und aufeinander konservative Kräfte ausüben, wenn sie einander sehr nahe kommen, d. h. miteinander wie Gasmoleküle nach der kinetischen Gastheorie zusammenstoßen können.[1] Eine Anzahl

1) Diese Annahme ist gleichbedeutend mit der Voraussetzung, daß die mittleren kinetischen Energien von Gasmolekülen und Elektronen bei Temperaturgleichgewicht einander gleich seien. Mit Hilfe letzterer Voraussetzung hat Hr. Drude bekanntlich das Verhältnis von thermischem und elektrischem Leitungsvermögen der Metalle auf theoretischem Wege abgeleitet.

The Light Quantum Paper

Development of the "miraculous argument"

§1 On a difficulty encountered in the theory of "black-body radiation"

§2 On Planck's determination of the elementary quanta

§3 On the entropy of radiation

§4 Limiting law for the entropy of monochromatic radiation at low radiation density

§5 Molecular-theoretical investigation of the dependence of the entropy of gases and dilute solutions on the volume

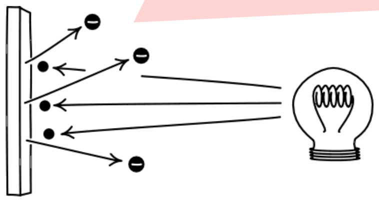
§6 Interpretation of the expression for the dependence of the entropy of monochromatic radiation on volume according to Boltzmann's Principle

§7 On Stokes' rule

Photoelectric effect

§8 On the generation of cathode rays by illumination of solid bodies

§9 On the ionization of gases by ultraviolet light



The Miraculous Argument. Step 1.

Wir fragen: Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit des letzterwähnten Zustandes relativ zum ursprünglichen? Oder: Wie groß ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich in einem zufällig herausgegriffenen Zeitmoment alle n in einem gegebenen Volumen v_0 unabhängig voneinander beweglichen Punkte (zufällig) in dem Volumen v befinden?

Für diese Wahrscheinlichkeit, welche eine „statistische Wahrscheinlichkeit" ist, erhält man offenbar den Wert:

$$W = \left(\frac{v}{v_0}\right)^n ;$$

man erhält hieraus durch Anwendung des Boltzmannschen Prinzipes:

$$S - S_0 = R\left(\frac{n}{N}\right) \lg\left(\frac{v}{v_0}\right).$$

Es ist bemerkenswert, daß man zur Herleitung dieser Gleichung, aus welcher das Boyle-Gay-Lussacsche Gesetz und das gleichlautende Gesetz des osmotischen Druckes leicht thermodynamisch ableiten kann[1]; keine Voraussetzung über das Gesetz zu machen braucht, nachdem sich die Moleküle bewegen.

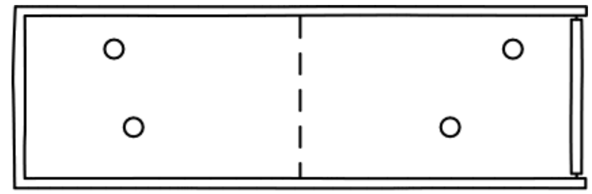
1) Ist E die Energie des Systems, so erhält man:

$$-d(E - TS) = p\,dv = T\,dS = R\frac{n}{N}\frac{dv}{v};$$

also

$$pv = R\frac{n}{N}T.$$

The Miraculous Argument. Step 1.



Probability that n independently moving points all fluctuate into a subvolume v of volume v_0

$$W = (v/v_0)^n$$

e.g molecules in a kinetic gas, solute molecules in dilute solution

Boltzmann's Principle
S = k log W

Entropy change for the fluctuation process

$$S - S_0 = kn \log v/v_0$$

Standard thermodynamic relations

Ideal gas law for kinetic gases and osmotic pressure of dilute solutions

$$Pv = nkT$$

The Miraculous Argument. Step 2.

§ 6. Interpretation des Ausdruckes für die Abhängigkeit der Entropie der monochromatischen Strahlung vom Volumen nach dem Boltzmannschen Prinzip.

Wir haben in § 4 für die Abhängigkeit der Entropie der monochromatischen Strahlung vom Volumen den Ausdruck gefunden:

$$S - S_0 = \frac{E}{\beta \nu} \lg \left(\frac{v}{v_0} \right).$$

Schreibt man diese Formel in der Gestalt:

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \lg \left[\left(\frac{v}{v_0} \right)^{\frac{N}{R} \frac{E}{\beta \nu}} \right]$$

und vergleicht man sie mit der allgemeinen, das Boltzmannsche Prinzip ausdrückenden Formel

$$S - S_0 = \frac{R}{N} \lg W,$$

so gelangt man zu folgendem Schluß:

Ist monochromatische Strahlung von der Frequenz ν und der Energie E in das Volumen v_0 (durch spiegelnde Wände) eingeschlossen, so ist die Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich in einem beliebig herausgegriffenen Zeitmoment die ganze Strahlungsenergie in dem Teilvolumen v des Volumens v_0 befindet:

$$W = \left(\frac{v}{v_0} \right)^{\frac{N}{R} \frac{E}{\beta \nu}}.$$

Hieraus schließen wir weiter:

Monochromatische Strahlung von geringer Dichte (innerhalb des Gültigkeitsbereiches der Wienschen Strahlungsformel) verhält sich in wärmetheoretischer Beziehung so, wie wenn sie aus voneinander unabhängigen Energiequanten von der Größe $R \beta \nu / N$ bestünde.

The Miraculous Argument. Step 2.

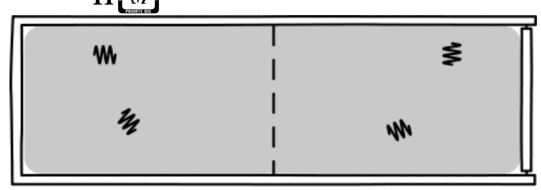
Observationally derived entropies of high frequency ν radiation of energy E and volume v and v_0

$$S - S_0 = k\,(E/h\nu)\,\log V/V_0$$

Boltzmann's Principle
$S = k \log W$

Probability of constant energy fluctuation in volume from v to v_0

$$W = (V/V_0)^{E/h\nu}$$



Restate in words

"Monochromatic radiation of low density behaves--as long as Wien's radiation formula is valid --in a thermodynamic sense, as if it consisted of mutually independent energy quanta of magnitude [hν]."

Einstein's Prior Publications

Patent clerk and published expert in statistical physics

1901.“Folgerungen aus dem Capillaritätserscheinungen,” *Annalen der Physik, 4, pp. 513-23.*

1902. “Ueber die thermodynamische Theorie der Potentialdifferenz zwischen Metallen and vollständig dissociirten Lösungen ihre Salze and über eine elektrische Methode zur Erforschung der Molecularkräfte,” *Annalen der Physik, 8, pp. 798-814.*

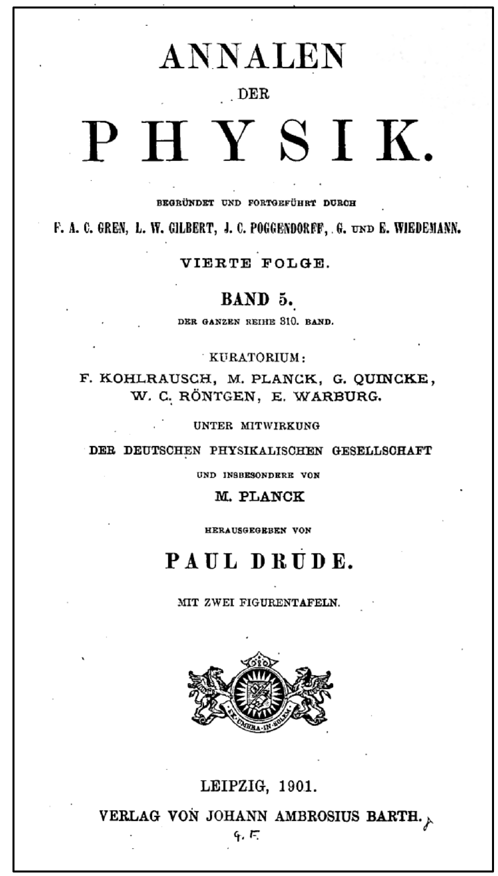
1902. “Kinetische Theorie des Wärmegleichgewichtes und des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik,” *Annalen der Physik, 9, pp. 417-433. Papers, Vol. 2, Doc. 3.*

1903.“Eine Theorie der Grundlagen der Thermodynamik,” *Annalen der Physik, 11, pp. 170-87. Papers, Vol. 2, Doc. 4.*

1904. “Zur allgemeinen molekularen Theorie der Wärme,” *Annalen der Physik, 14, pp. 354-62.*

“worthless beginner’ s papers”
Einstein to Stark 1907

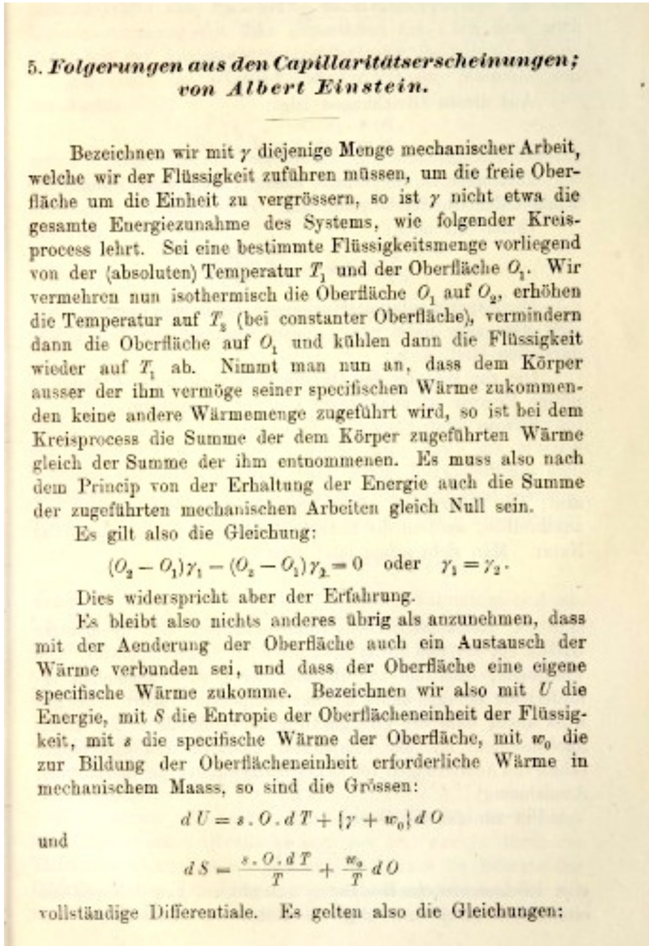
Independently discovered Gibbs approach to statistical physics.
Later: would not have published them had he known of Gibbs book.



ANNALEN
DER
PHYSIK.
BEGRÜNDET UND FORTGEFÜHRT DURCH
F. A. C. GREN, L. W. GILBERT, J. C. POGGENDORFF, G. UND E. WIEDEMANN.
VIERTE FOLGE.
BAND 5.
DER GANZEN REIHE 310. BAND.
KURATORIUM:
F. KOHLRAUSCH, M. PLANCK, G. QUINCKE, W. C. RÖNTGEN, E. WARBURG.
UNTER MITWIRKUNG
DER DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
UND INSBESONDERE VON
M. PLANCK
HERAUSGEGEBEN VON
PAUL DRUDE.
MIT ZWEI FIGURENTAFELN.
LEIPZIG, 1901.
VERLAG VON JOHANN AMBROSIUS BARTH.

Einstein's first two "worthless" papers

Einstein to Stark, 7 Dec 1907, "…I am sending you all my publications excepting my two worthless beginner's works…"



5. *Folgerungen aus den Capillaritätserscheinungen;*
von Albert Einstein.

Bezeichnen wir mit γ diejenige Menge mechanischer Arbeit, welche wir der Flüssigkeit zuführen müssen, um die freie Oberfläche um die Einheit zu vergrössern, so ist γ nicht etwa die gesamte Energiezunahme des Systems, wie folgender Kreisprocess lehrt. Sei eine bestimmte Flüssigkeitsmenge vorliegend von der (absoluten) Temperatur T_1 und der Oberfläche O_1. Wir vermehren nun isothermisch die Oberfläche O_1 auf O_2, erhöhen die Temperatur auf T_2 (bei constanter Oberfläche), vermindern dann die Oberfläche auf O_1 und kühlen dann die Flüssigkeit wieder auf T_1 ab. Nimmt man nun an, dass dem Körper ausser der ihm vermöge seiner specifischen Wärme zukommenden keine andere Wärmemenge zugeführt wird, so ist bei dem Kreisprocess die Summe der dem Körper zugeführten Wärme gleich der Summe der ihm entnommenen. Es muss also nach dem Princip von der Erhaltung der Energie auch die Summe der zugeführten mechanischen Arbeiten gleich Null sein.

Es gilt also die Gleichung:

$$(O_2 - O_1)\gamma_1 - (O_2 - O_1)\gamma_2 = 0 \quad \text{oder} \quad \gamma_1 = \gamma_2 .$$

Dies widerspricht aber der Erfahrung.

Es bleibt also nichts anderes übrig als anzunehmen, dass mit der Aenderung der Oberfläche auch ein Austausch der Wärme verbunden sei, und dass der Oberfläche eine eigene specifische Wärme zukomme. Bezeichnen wir also mit U die Energie, mit S die Entropie der Oberflächeneinheit der Flüssigkeit, mit s die specifische Wärme der Oberfläche, mit w_0 die zur Bildung der Oberflächeneinheit erforderliche Wärme in mechanischem Maass, so sind die Grössen:

$$d\,U = s\,.\,O\,.\,d\,T + \{\gamma + w_0\}\,d\,O$$

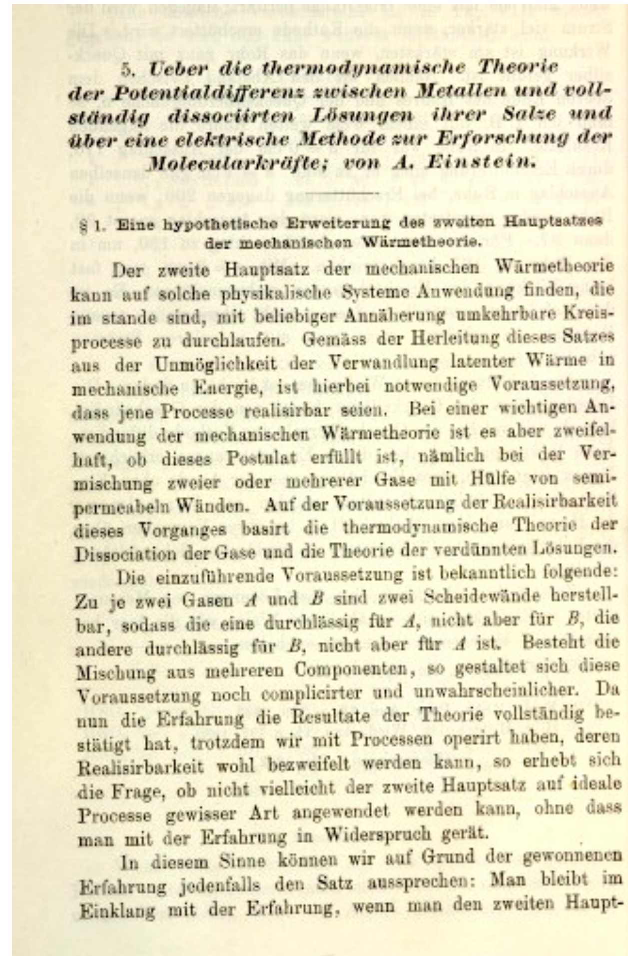
und

$$d\,S = \frac{s\,.\,O\,.\,d\,T}{T} + \frac{w_0}{T}\,d\,O$$

vollständige Differentiale. Es gelten also die Gleichungen:

"Conclusions drawn from the phenomenon of Capillarity," *Annalen der Physik*, 4(1901), pp. 513-523.

"On the thermodynamic theory of the difference in potentials between metals and fully dissociated solutions of their salts and on an electrical method for investigating molecular forces," *Annalen der Physik*, 8(1902), pp. 798-814.



5. *Ueber die thermodynamische Theorie der Potentialdifferenz zwischen Metallen und vollständig dissociirten Lösungen ihrer Salze und über eine elektrische Methode zur Erforschung der Molecularkräfte; von A. Einstein.*

§ 1. Eine hypothetische Erweiterung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie.

Der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie kann auf solche physikalische Systeme Anwendung finden, die im stande sind, mit beliebiger Annäherung umkehrbare Kreisprocesse zu durchlaufen. Gemäss der Herleitung dieses Satzes aus der Unmöglichkeit der Verwandlung latenter Wärme in mechanische Energie, ist hierbei notwendige Voraussetzung, dass jene Processe realisirbar seien. Bei einer wichtigen Anwendung der mechanischen Wärmetheorie ist es aber zweifelhaft, ob dieses Postulat erfüllt ist, nämlich bei der Vermischung zweier oder mehrerer Gase mit Hülfe von semipermeabeln Wänden. Auf der Voraussetzung der Realisirbarkeit dieses Vorganges basirt die thermodynamische Theorie der Dissociation der Gase und die Theorie der verdünnten Lösungen.

Die einzuführende Voraussetzung ist bekanntlich folgende: Zu je zwei Gasen A und B sind zwei Scheidewände herstellbar, sodass die eine durchlässig für A, nicht aber für B, die andere durchlässig für B, nicht aber für A ist. Besteht die Mischung aus mehreren Componenten, so gestaltet sich diese Voraussetzung noch complicirter und unwahrscheinlicher. Da nun die Erfahrung die Resultate der Theorie vollständig bestätigt hat, trotzdem wir mit Processen operirt haben, deren Realisirbarkeit wohl bezweifelt werden kann, so erhebt sich die Frage, ob nicht vielleicht der zweite Hauptsatz auf ideale Processe gewisser Art angewendet werden kann, ohne dass man mit der Erfahrung in Widerspruch gerät.

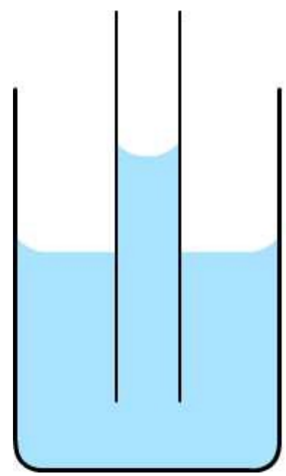
In diesem Sinne können wir auf Grund der gewonnenen Erfahrung jedenfalls den Satz aussprechen: Man bleibt im Einklang mit der Erfahrung, wenn man den zweiten Haupt-

Einstein's first two "worthless" papers

Einstein's hypothesis:
Forces between molecules at distance r apart are governed by a potential P satisfying

$$P = P_{\square} - c_{\square\square} c_{\square\square} \square(r)$$

for constants $c_{\square\square}$ and $c_{\square}$ characteristic of the two molecules and universal function $\square(r)$.



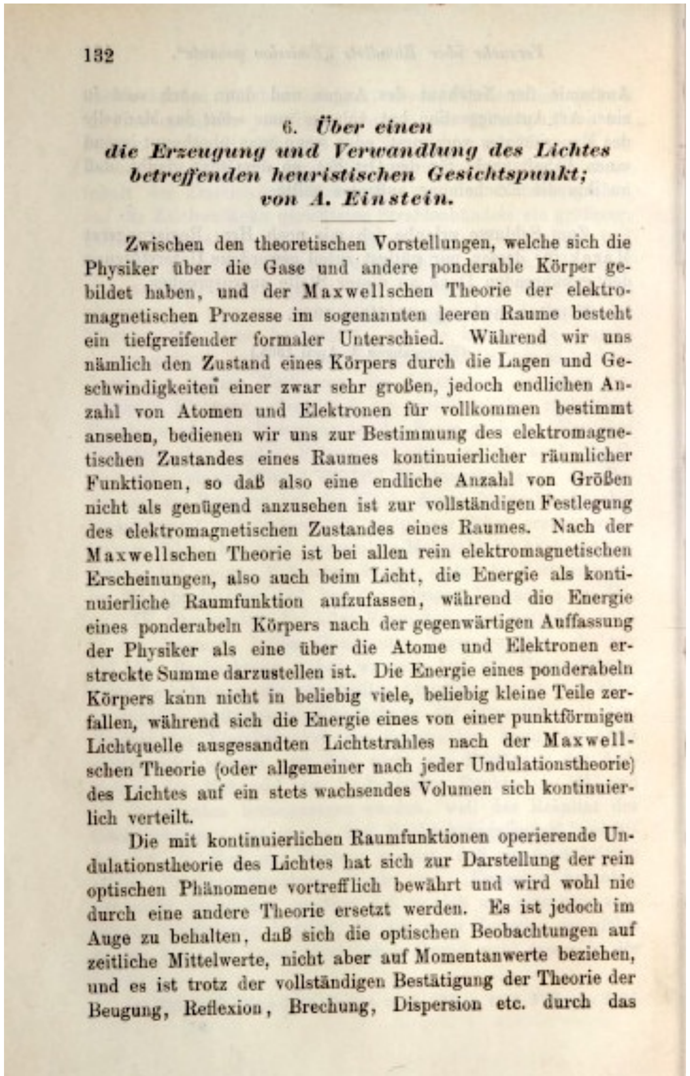
From

macroscopic properties of capillarity and electrochemical potentials

infer

coefficients in the microscopic force law.

The Light Quantum Paper



6. ***Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt;***
von A. Einstein.

Zwischen den theoretischen Vorstellungen, welche sich die Physiker über die Gase und andere ponderable Körper gebildet haben, und der Maxwellschen Theorie der elektromagnetischen Prozesse im sogenannten leeren Raume besteht ein tiefgreifender formaler Unterschied. Während wir uns nämlich den Zustand eines Körpers durch die Lagen und Geschwindigkeiten einer zwar sehr großen, jedoch endlichen Anzahl von Atomen und Elektronen für vollkommen bestimmt ansehen, bedienen wir uns zur Bestimmung des elektromagnetischen Zustandes eines Raumes kontinuierlicher räumlicher Funktionen, so daß also eine endliche Anzahl von Größen nicht als genügend anzusehen ist zur vollständigen Festlegung des elektromagnetischen Zustandes eines Raumes. Nach der Maxwellschen Theorie ist bei allen rein elektromagnetischen Erscheinungen, also auch beim Licht, die Energie als kontinuierliche Raumfunktion aufzufassen, während die Energie eines ponderabeln Körpers nach der gegenwärtigen Auffassung der Physiker als eine über die Atome und Elektronen erstreckte Summe darzustellen ist. Die Energie eines ponderabeln Körpers kann nicht in beliebig viele, beliebig kleine Teile zerfallen, während sich die Energie eines von einer punktförmigen Lichtquelle ausgesandten Lichtstrahles nach der Maxwellschen Theorie (oder allgemeiner nach jeder Undulationstheorie) des Lichtes auf ein stets wachsendes Volumen sich kontinuierlich verteilt.

Die mit kontinuierlichen Raumfunktionen operierende Undulationstheorie des Lichtes hat sich zur Darstellung der rein optischen Phänomene vortrefflich bewährt und wird wohl nie durch eine andere Theorie ersetzt werden. Es ist jedoch im Auge zu behalten, daß sich die optischen Beobachtungen auf zeitliche Mittelwerte, nicht aber auf Momentanwerte beziehen, und es ist trotz der vollständigen Bestätigung der Theorie der Beugung, Reflexion, Brechung, Dispersion etc. durch das

From

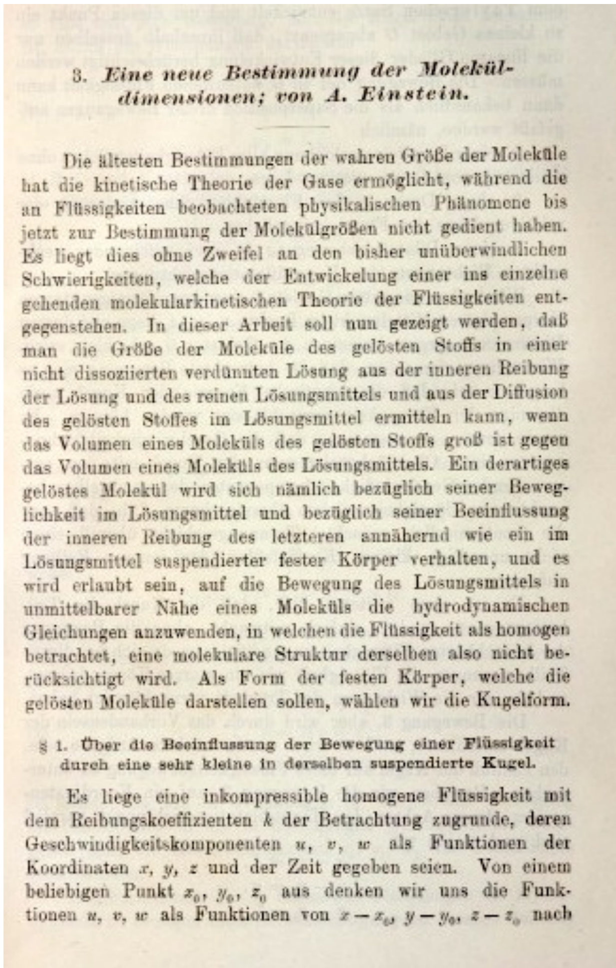
macroscopic thermodynamic properties of heat radiation

infer

microscopic constitution of radiation.

The Molecular Projects of 1905

Einstein's Doctoral Dissertation



3. *Eine neue Bestimmung der Moleküldimensionen; von A. Einstein.*

Die ältesten Bestimmungen der wahren Größe der Moleküle hat die kinetische Theorie der Gase ermöglicht, während die an Flüssigkeiten beobachteten physikalischen Phänomene bis jetzt zur Bestimmung der Molekülgrößen nicht gedient haben. Es liegt dies ohne Zweifel an den bisher unüberwindlichen Schwierigkeiten, welche der Entwickelung einer ins einzelne gehenden molekularkinetischen Theorie der Flüssigkeiten entgegenstehen. In dieser Arbeit soll nun gezeigt werden, daß man die Größe der Moleküle des gelösten Stoffs in einer nicht dissoziierten verdünnten Lösung aus der inneren Reibung der Lösung und des reinen Lösungsmittels und aus der Diffusion des gelösten Stoffes im Lösungsmittel ermitteln kann, wenn das Volumen eines Moleküls des gelösten Stoffs groß ist gegen das Volumen eines Moleküls des Lösungsmittels. Ein derartiges gelöstes Molekül wird sich nämlich bezüglich seiner Beweglichkeit im Lösungsmittel und bezüglich seiner Beeinflussung der inneren Reibung des letzteren annähernd wie ein im Lösungsmittel suspendierter fester Körper verhalten, und es wird erlaubt sein, auf die Bewegung des Lösungsmittels in unmittelbarer Nähe eines Moleküls die hydrodynamischen Gleichungen anzuwenden, in welchen die Flüssigkeit als homogen betrachtet, eine molekulare Struktur derselben also nicht berücksichtigt wird. Als Form der festen Körper, welche die gelösten Moleküle darstellen sollen, wählen wir die Kugelform.

§ 1. Über die Beeinflussung der Bewegung einer Flüssigkeit durch eine sehr kleine in derselben suspendierte Kugel.

Es liege eine inkompressible homogene Flüssigkeit mit dem Reibungskoeffizienten k der Betrachtung zugrunde, deren Geschwindigkeitskomponenten u, v, w als Funktionen der Koordinaten x, y, z und der Zeit gegeben seien. Von einem beliebigen Punkt x_0, y_0, z_0 aus denken wir uns die Funktionen u, v, w als Funktionen von $x - x_0$, $y - y_0$, $z - z_0$ nach

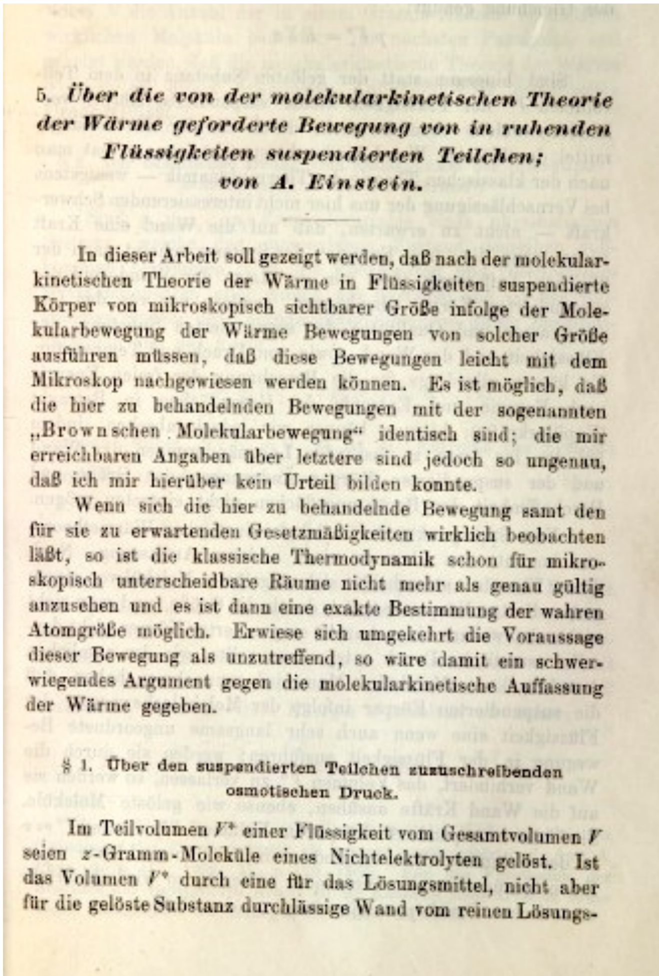
From

macroscopic thermodynamics of dilute sugar solutions (viscosity, diffusion)

infer

microscopic constitution (size of sugar molecules)

The “Brownian Motion” Paper



5. ***Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen;***
von A. Einstein.

In dieser Arbeit soll gezeigt werden, daß nach der molekularkinetischen Theorie der Wärme in Flüssigkeiten suspendierte Körper von mikroskopisch sichtbarer Größe infolge der Molekularbewegung der Wärme Bewegungen von solcher Größe ausführen müssen, daß diese Bewegungen leicht mit dem Mikroskop nachgewiesen werden können. Es ist möglich, daß die hier zu behandelnden Bewegungen mit der sogenannten „Brownschen Molekularbewegung“ identisch sind; die mir erreichbaren Angaben über letztere sind jedoch so ungenau, daß ich mir hierüber kein Urteil bilden konnte.

Wenn sich die hier zu behandelnde Bewegung samt den für sie zu erwartenden Gesetzmäßigkeiten wirklich beobachten läßt, so ist die klassische Thermodynamik schon für mikroskopisch unterscheidbare Räume nicht mehr als genau gültig anzusehen und es ist dann eine exakte Bestimmung der wahren Atomgröße möglich. Erweise sich umgekehrt die Voraussage dieser Bewegung als unzutreffend, so wäre damit ein schwerwiegendes Argument gegen die molekularkinetische Auffassung der Wärme gegeben.

§ 1. Über den suspendierten Teilchen zuzuschreibenden osmotischen Druck.

Im Teilvolumen V^* einer Flüssigkeit vom Gesamtvolumen V seien z-Gramm-Moleküle eines Nichtelektrolyten gelöst. Ist das Volumen V^* durch eine für das Lösungsmittel, nicht aber für die gelöste Substanz durchlässige Wand vom reinen Lösungs-

From

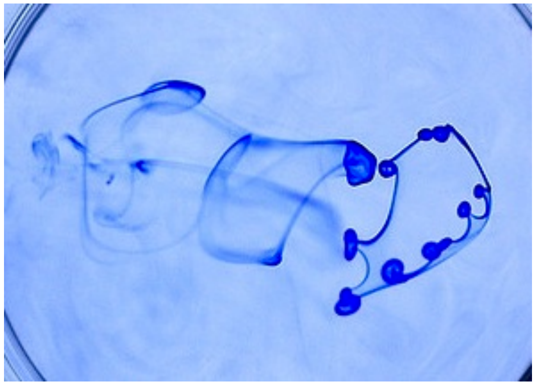
microscopically visible motions of small particles

infer

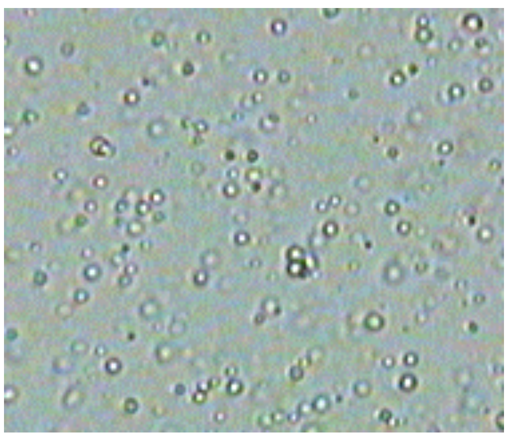
sub-microscopic thermal motions of water molecules and vindicate the molecular-kinetic account.

Both analyze systems of many, independent, spatially localized points

Diffusion of sugar molecules in dilute solution



Random motion of small particles suspended in a fluid



Two descriptions

Microscopically… the spreading is due to random thermal motions.

Macroscopically… the spreading is driven by osmotic pressure.

Many, independent, spatially localized points

The macroscopic signature of the microscopic constitution of the light quantum paper

Find this dependence macroscopically

Entropy change = k n log (volume ratio)

Infer the system consists microscopically of n, independent, spatially localized points.

There was a much more familiar signature of the same microscopic constitution…

Ideal Gas Law $PV = nkT$

Microscopically…
many, independent, spatially localized points scatter due to thermal motions

⇄

Macroscopically…
the spreading is driven by a pressure
$P = nkT/V$

The equivalence was standard. Arrhenius (1887) used it as a standard technique to discern the degree of dissociation of solutes from their osmotic pressure.

Einstein's molecular systems of 1905

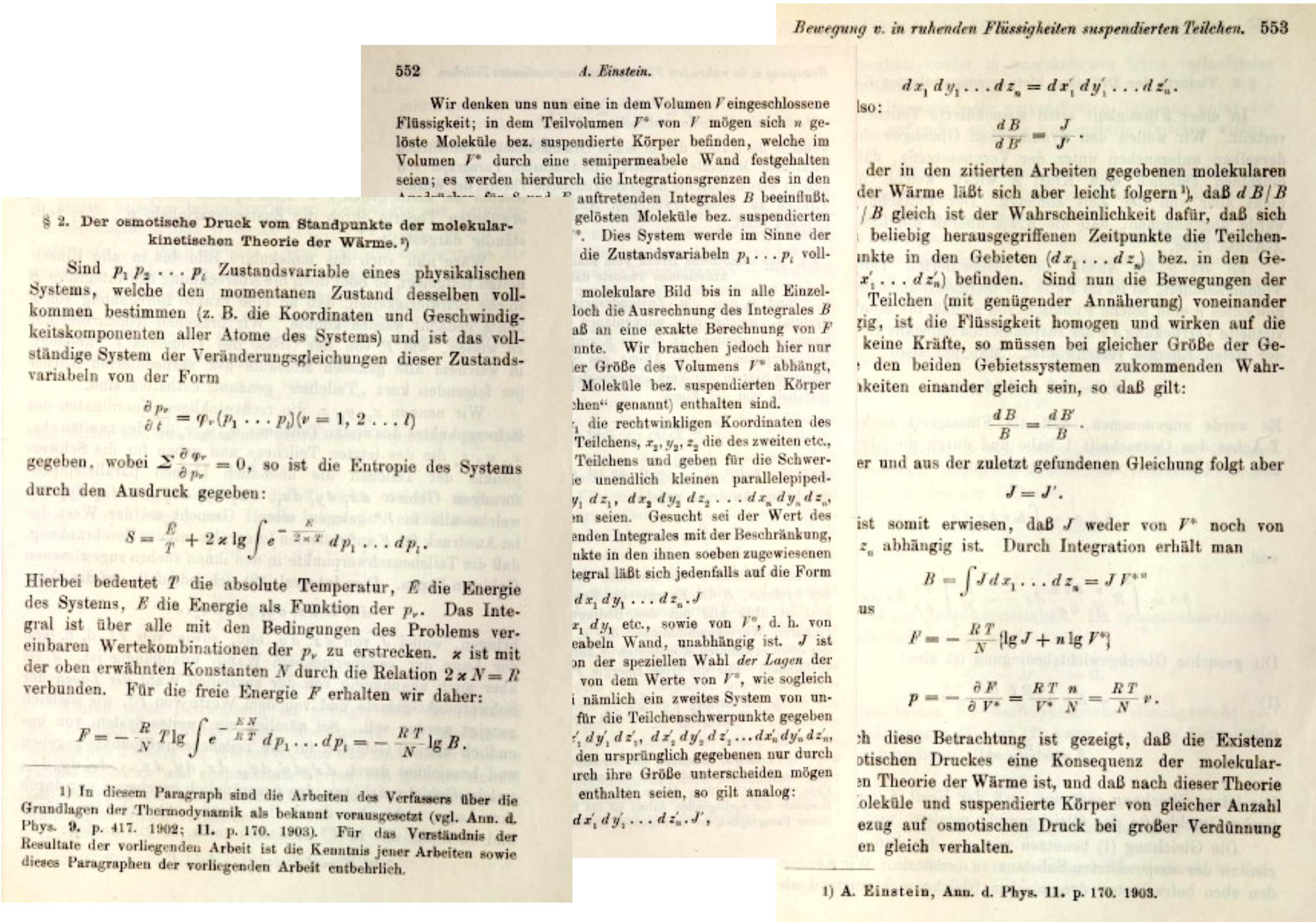
Ideal gases
Dilute solutions
Small particles in suspension

obey the ideal gas law because

they consist of systems of many, independent, spatially localized points.

Einstein’s 1905 derivation of the ideal gas law

from the assumption of very many, independent, localized components



§ 2. **Der osmotische Druck vom Standpunkte der molekular-kinetischen Theorie der Wärme.**[1])

Sind $p_1\, p_2 \ldots p_l$ Zustandsvariable eines physikalischen Systems, welche den momentanen Zustand desselben vollkommen bestimmen (z. B. die Koordinaten und Geschwindigkeitskomponenten aller Atome des Systems) und ist das vollständige System der Veränderungsgleichungen dieser Zustandsvariabeln von der Form

$$\frac{\partial p_\nu}{\partial t} = \varphi_\nu(p_1 \ldots p_l)(\nu = 1, 2 \ldots l)$$

gegeben, wobei $\sum \frac{\partial \varphi_\nu}{\partial p_\nu} = 0$, so ist die Entropie des Systems durch den Ausdruck gegeben:

$$S = \frac{\bar{E}}{T} + 2\varkappa \lg \int e^{-\frac{E}{2\varkappa T}}\, dp_1 \ldots dp_l .$$

Hierbei bedeutet T die absolute Temperatur, $\bar{E}$ die Energie des Systems, E die Energie als Funktion der p_ν. Das Integral ist über alle mit den Bedingungen des Problems vereinbaren Wertekombinationen der p_ν zu erstrecken. $\varkappa$ ist mit der oben erwähnten Konstanten N durch die Relation $2\varkappa N = R$ verbunden. Für die freie Energie F erhalten wir daher:

$$F = -\frac{R}{N} T \lg \int e^{-\frac{EN}{RT}}\, dp_1 \ldots dp_l = -\frac{RT}{N} \lg B .$$

1) In diesem Paragraph sind die Arbeiten des Verfassers über die Grundlagen der Thermodynamik als bekannt vorausgesetzt (vgl. Ann. d. Phys. **9.** p. 417. 1902; **11.** p. 170. 1903). Für das Verständnis der Resultate der vorliegenden Arbeit ist die Kenntnis jener Arbeiten sowie dieses Paragraphen der vorliegenden Arbeit entbehrlich.

552 *A. Einstein.*

Wir denken uns nun eine in dem Volumen V eingeschlossene Flüssigkeit; in dem Teilvolumen V^* von V mögen sich n gelöste Moleküle bez. suspendierte Körper befinden, welche im Volumen V^* durch eine semipermeabele Wand festgehalten seien; es werden hierdurch die Integrationsgrenzen des in den ... auftretenden Integrales B beeinflußt. ... gelösten Moleküle bez. suspendierten ... Dies System werde im Sinne der ... die Zustandsvariabeln $p_1 \ldots p_l$ voll-...

... molekulare Bild bis in alle Einzel-... loch die Ausrechnung des Integrales B ... aß an eine exakte Berechnung von F ... nnte. Wir brauchen jedoch hier nur ... er Größe des Volumens V^* abhängt, ... Moleküle bez. suspendierten Körper ... hen“ genannt) enthalten sind. ... die rechtwinkligen Koordinaten des ... Teilchens, x_2, y_2, z_2 die des zweiten etc., ... Teilchens und geben für die Schwer-... ie unendlich kleinen parallelepiped-... $y_1\, dz_1$, $dx_2\, dy_2\, dz_2 \ldots dx_n\, dy_n\, dz_n$ ... n seien. Gesucht sei der Wert des ... enden Integrales mit der Beschränkung, ... nkte in den ihnen soeben zugewiesenen ... tegral läßt sich jedenfalls auf die Form ... $dx_1\, dy_1 \ldots dz_n . J$ ... $x_1\, dy_1$ etc., sowie von V^*, d. h. von ... eabeln Wand, unabhängig ist. J ist ... on der speziellen Wahl *der Lagen* der ... von dem Werte von V^*, wie sogleich ... i nämlich ein zweites System von un-... für die Teilchenschwerpunkte gegeben ... $dy'_1\, dz'_1$, $dx'_2\, dy'_2\, dz'_2 \ldots dx'_n\, dy'_n\, dz'_n$, ... den ursprünglich gegebenen nur durch ... rch ihre Größe unterscheiden mögen ... enthalten seien, so gilt analog: ... $dx'_1\, dy'_1 \ldots dz'_n . J'$,

Bewegung v. in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. 553

$$dx_1\, dy_1 \ldots dz_n = dx'_1\, dy'_1 \ldots dz'_n .$$

...lso:

$$\frac{dB}{dB'} = \frac{J}{J'} .$$

... der in den zitierten Arbeiten gegebenen molekularen ... der Wärme läßt sich aber leicht folgern[1]), daß dB/B ... $/B$ gleich ist der Wahrscheinlichkeit dafür, daß sich ... beliebig herausgegriffenen Zeitpunkte die Teilchen-... nkte in den Gebieten $(dx_1 \ldots dz_n)$ bez. in den Ge-... $(x'_1 \ldots dz'_n)$ befinden. Sind nun die Bewegungen der ... Teilchen (mit genügender Annäherung) voneinander ... gig, ist die Flüssigkeit homogen und wirken auf die ... keine Kräfte, so müssen bei gleicher Größe der Ge-... den beiden Gebietssystemen zukommenden Wahr-... keiten einander gleich sein, so daß gilt:

$$\frac{dB}{B} = \frac{dB'}{B'} .$$

... er und aus der zuletzt gefundenen Gleichung folgt aber

$$J = J' .$$

... ist somit erwiesen, daß J weder von V^* noch von z_n abhängig ist. Durch Integration erhält man

$$B = \int J\, dx_1 \ldots dz_n = J\, V^{*n}$$

... us

$$F = -\frac{RT}{N} \{\lg J + n \lg V^*\}$$

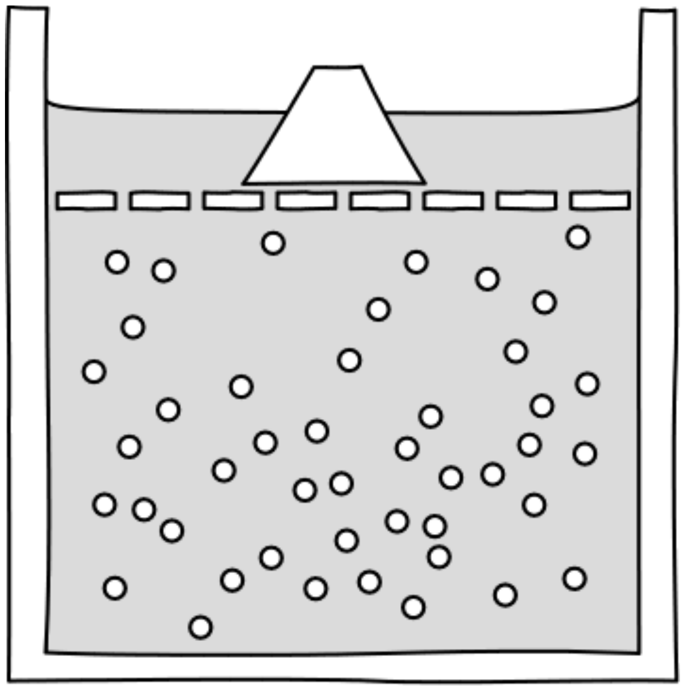
$$p = -\frac{\partial F}{\partial V^*} = \frac{RT}{V^*}\frac{n}{N} = \frac{RT}{N}\nu .$$

... ch diese Betrachtung ist gezeigt, daß die Existenz ... otischen Druckes eine Konsequenz der molekular-... en Theorie der Wärme ist, und daß nach dieser Theorie ... oleküle und suspendierte Körper von gleicher Anzahl ... ezug auf osmotischen Druck bei großer Verdünnung ... en gleich verhalten.

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

Brownian motion paper, §2 Osmotic pressure from the viewpoint of the molecular kinetic theory of heat.

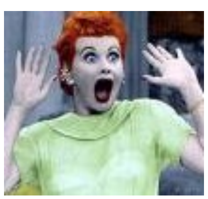
A much simpler derivation



Very many, independent, small particles at equilibrium in a gravitational field.

Pull of gravity equilibrated by pressure P.

Independence expressed: energy E(h) of each particle is a function of height h only.



Equilibration of pressure by a field instead of a semi-permeable membrane was a device Einstein used repeatedly but casually in 1905, but had been introduced with great caution and ceremony in his 1902 “Potentials” paper.

A much simpler derivation

Boltzmann distribution of energies

Probability of one molecule at height h

P(h) = const. exp(-E(h)/kT)

Density of gas at height h

□□□□□ = $□_0$ exp(-E(h)/kT)

Density gradient due to gravitational field

d□/dh = -1/kT (dE/dh) □ = 1/kT f = 1/kT dP/dh

where f = - (dE/dh) □ is the gravitational force density, which is balanced by a pressure gradient P for which f = dP/dh.

Rearrange d/dh(P - □kT) = 0

So that P = □kT PV = nkT

since □□= n/V

Ideal gas law

Reverse inference possible, but messy. Easier with Einstein's 1905 derivation.

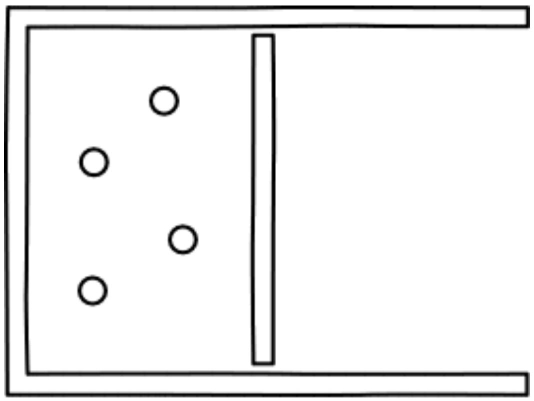
So why didn’t Einstein

use the ideal gas law as the signature of light quanta in heat radiation?

Does the ideal gas law fail for heat radiation?

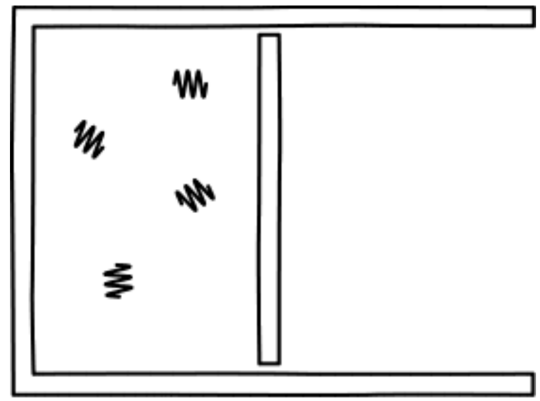
Ideal gas expanding isothermally

$P \propto 1/V$



Heat radiation expanding isothermally

P is constant



NO! Disanalogy: expanding heat radiation creates new components.

Ideal gas expanding isothermally

$P \propto n/V$

Heat radiation expanding isothermally

$P \propto n/V$

but n/v is constant

Ideal Gas Law Does Hold for Wien Regime Heat Radiation…

Wien distribution $u(\nu,T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}\exp\left(\frac{-h\nu}{kT}\right)$

Full spectrum radiation

Radiation pressure P = energy density $u/3$ = nkT/V

Same result for single frequency cut, but much longer derivation!

Einstein, light quantum paper, §6.

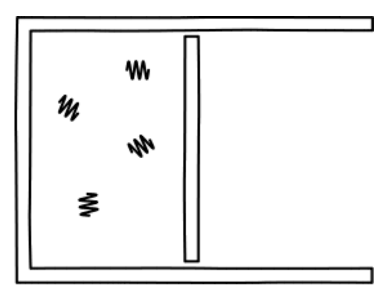
mean energy per quantum = 3kT

energy density for n quanta = 3nkT/V

…but it is an unconvincing signature of discreteness

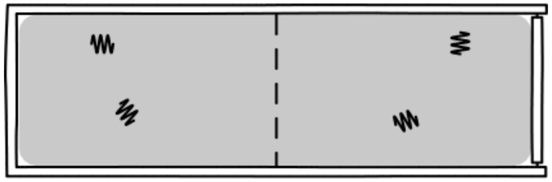
P = u/3 = $T^4/3$ = ($VT^3/3k$) k T/ = n kT/V
V

Heat radiation consists of n = ($VT^3/3k$) localized components, where n will vary with changes in volume V and temperature T?



Einstein's solution: find a *rare* process in which no new quanta are created

Volume fluctuation
of heat radiation



Entropy change = k n log (volume ratio)

Virtually no other process has this simple an analysis.

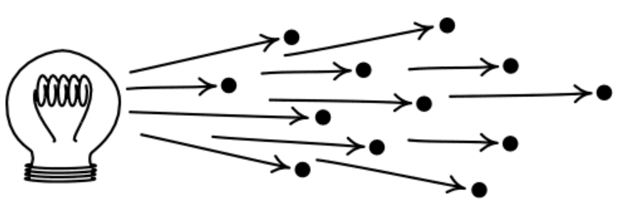
Conclusion

How did Einstein do it?

The *content*

of Einstein's discovery was quite extraordinary:

High frequency light energy exists in
• many,
• independent,
• spatially localized
points.



The *method*

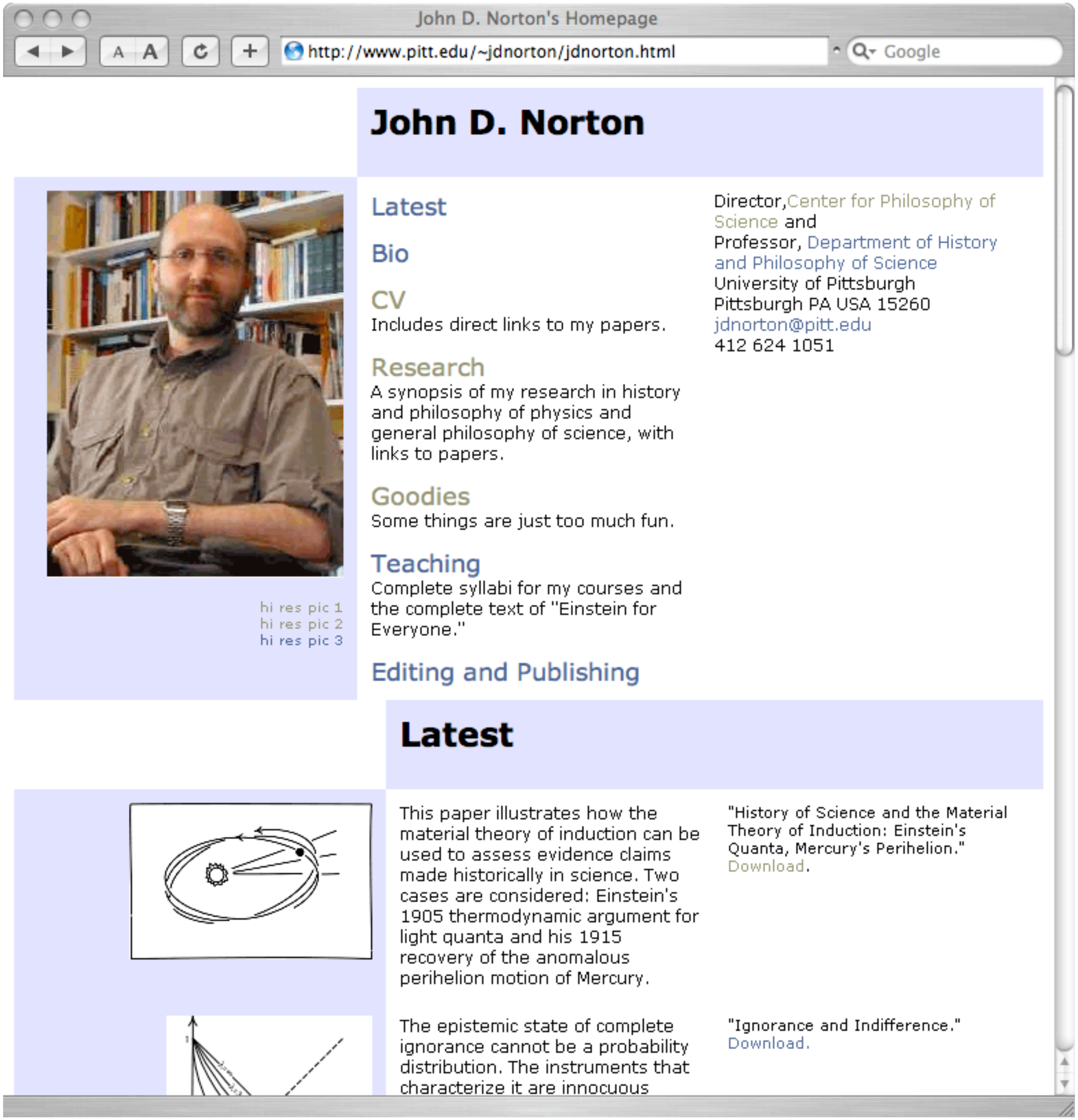
of Einstein's discovery was familiar and secure.

Einstein's research program in statistical physics from first publication of 1901:
How can we infer the microscopic properties of matter from its macroscopic properties?

The statistical papers of 1905: the analysis of thermal systems consisting of
• many,
• independent
• spatially localized,
points.

Ideal gases,
Dilute sugar solutions,
Small particles in suspension

Read


John D. Norton's Homepage

http://www.pitt.edu/~jdnorton/jdnorton.html

John D. Norton

Latest

Bio

CV
Includes direct links to my papers.

Research
A synopsis of my research in history and philosophy of physics and general philosophy of science, with links to papers.

Goodies
Some things are just too much fun.

Teaching
Complete syllabi for my courses and the complete text of "Einstein for Everyone."

Editing and Publishing

hi res pic 1
hi res pic 2
hi res pic 3

Director, Center for Philosophy of Science and
Professor, Department of History and Philosophy of Science
University of Pittsburgh
Pittsburgh PA USA 15260
jdnorton@pitt.edu
412 624 1051

Latest

This paper illustrates how the material theory of induction can be used to assess evidence claims made historically in science. Two cases are considered: Einstein's 1905 thermodynamic argument for light quanta and his 1915 recovery of the anomalous perihelion motion of Mercury.

"History of Science and the Material Theory of Induction: Einstein's Quanta, Mercury's Perihelion." Download.

The epistemic state of complete ignorance cannot be a probability distribution. The instruments that characterize it are innocuous

"Ignorance and Indifference." Download.

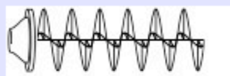
John D. Norton's Goodies

http://www.pitt.edu/~jdnorton/Goodies/index.html

John D. Norton
Goodies

home >> Goodies

Einstein 1905

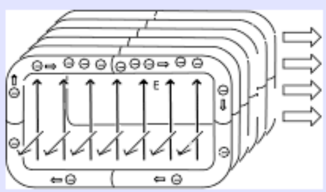


Chasing the Light:
Einstein's Most Famous Thought Experiment

Here's how to make sense of Einstein's famous thought experiment in which he chases after a beam of light and is troubled to conclude that he arrives at a frozen waveform.

How did Einstein Discover the Relativity of Simultaneity?

The celebrated discovery may not have happened through Einstein's reflections on clocks and how to synchronize them with light signals. With the help of Lorentz's work of 1895, Einstein may have recognized that the relativity of simultaneity could be read from two well known experimental results, Fizeau's measurement of the velocity of light in moving water and stellar aberration.

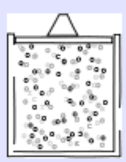


From the Magnet and Conductor to the Relativity of Simultaneity

A simple thought experiment shows that the relative existence of the induced electric field in Einstein's celebrated magnet and conductor thought experiment already forces the relativity of simultaneity.

Atoms Entropy Quanta
Einstein's Statistical Physics of 1905

Einstein's work in statistical physics of 1905--from his dissertation to his light quantum paper--is unified by a single insight: Physical systems that consist of many spatially localized, independent micro-components have distinctive macro-properties.



The Fastest, Simplest, Quickest Derivation Ever of the Ideal Gas Law

The ideal gas law pops up in so many places where there aren't gases because its derivation does not require the system at issue to be a gas. It can be a solute in solution, suspended particles or even independent light quanta.

Atoms, entropy, quanta: Einstein's miraculous argument of 1905

John D. Norton

Department of History and Philosophy of Science, University of Pittsburgh, Pittsburgh PA 15260, USA

Received 30 June 2005

Abstract

In the sixth section of his light quantum paper of 1905, Einstein presented the miraculous argument, as I shall call it. Pointing out an analogy with ideal gases and dilute solutions, he showed that the macroscopic, thermodynamic properties of high-frequency heat radiation carry a distinctive signature of finitely many, spatially localized, independent components and so inferred that it consists of quanta. I describe how Einstein's other statistical papers of 1905 had already developed and exploited the idea that the ideal gas law is another macroscopic signature of finitely many, spatially localized, independent components and that these papers in turn drew on his first two, "worthless" papers of 1901 and 1902 on intermolecular forces. However, while the ideal gas law was a secure signature of independence, it was harder to use as an indicator that there are finitely many components and that they are spatially localized. Further, since his analysis of the ideal gas law depended on the assumption that the number of components was fixed, its use was precluded for heat radiation, whose component quanta vary in number in most processes. So Einstein needed and found another, more powerful signature of discreteness applicable to heat radiation and which indicated all these properties. It used one of the few processes, volume fluctuation, in which heat radiation does not alter the number of quanta.

Keywords: Einstein; Quanta; Atoms; Entropy; 1905

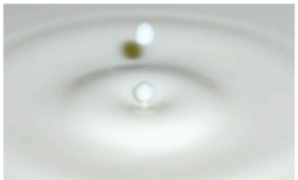
Commercials


::: i visited the
CENTER FOR
PHILOSOPHY
OF SCIENCE
when will you?

Center for Philosophy of Science ::: visiting fellows program basics

http://www.pitt.edu/~pittcntr/Joining/visiting

center for
PHILOSOPHY
OF SCIENCE



home
::: about
::: news
::: links
::: giving
::: contact

events
::: calendar
::: lunchtime
::: annual lecture series
::: conferences

people
::: visiting fellows
::: resident fellows
::: associates

joining
::: visiting fellowships
::: resident fellowships
::: associateships

being here
::: visiting
::: the last donut
::: photo album

::: center home >> joining >> visiting fellowships

visiting fellows program

The Basics

Visiting the Center for a term or a two-term academic year is easily done through the Visiting Fellows Program and we encourage all interested philosophers of science to **apply**.

Visiting Fellows are provided:

- A centrally located **office** on the 8th floor of the **Cathedral of Learning**, an international educational landmark; a computer (Windows or Mac) with a standard suite of software; library privileges in **Hillman Library**, whose **Archives of Scientific Philosophy** houses papers of many leading, modern philosophers of science; on-line services, including email and access to **electronic journals**; and some **minimal office support**.

- A full calendar of **talks, workshops, conferences and other activities**; access (with instructor permission) to graduate seminars taught in the Departments of **Philosophy** and **History and Philosophy of Science**; and the company of other Visiting Fellows, **Resident Fellows** in many departments of the **University of Pittsburgh**, and **Center Associates** drawn from other universities in the Pittsburgh area.

- A stimulating and friendly environment in which to hear about philosophy of science, to talk about philosophy of science, **to think** about philosophy and to create philosophy of science.

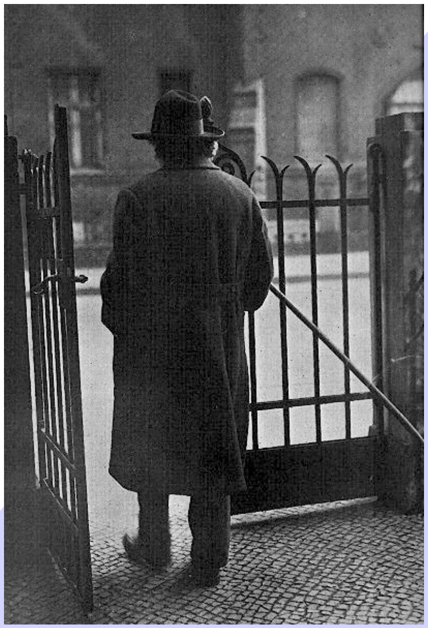
- A **supplementary stipend** of $1000-$1200 per month.

Visiting Fellows have no formal duties. They are expected to pursue their own research, to give a lunchtime talk, to

::: past visiting fellows

visiting fellows program:

::: application
::: the basics
::: the fine print
::: program history



Finis