DIE

MECHANISCHE WÄRMETHEORIE

VON

R. CLAUSIUS.

DRITTE

UMGEARBEITETE UND VERVOLLSTÄNDIGTE AUFLAGE.

ERSTER BAND.

Entwickelung der Theorie, soweit sie sich aus den beiden Hauptsätzen ableiten lässt, nebst Anwendungen.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1887.

VORREDE.

Der Inhalt dieses Buches ist ursprünglich in einzelnen Abhandlungen erschienen, welche ich während einer langen Reihe von Jahren, vorzugsweise in Poggendorff's Annalen, publicirt habe, und welche dann, nachdem sich herausgestellt hatte, dass sie bei dem allmälig in weiten Kreisen rege gewordenen Interesse für die mechanische Wärmetheorie nicht Allen, welche sie zu lesen wünschten, zugänglich waren, in einer Sammlung vereinigt noch einmal gedruckt wurden.

Als später eine neue Auflage des so entstandenen Buches nothwendig wurde, benutzte ich diese Gelegenheit dazu, ihm eine andere Form zu geben. Die mechanische Wärmetheorie bildet in ihrer jetzigen Entwickelung schon ein für sich bestehendes, ausgedehntes Lehrobject. Es ist aber nicht leicht, aus getrennten, zu verschiedenen Zeiten veröffentlichten Abhandlungen, welche zwar ihrem Inhalte, aber nicht ihrer Form nach *zusammenhängen*, einen solchen Gegenstand zu studiren, und wenn ich auch zur Erleichterung des Verständnisses und zur Vervollständigung die Abhandlungen an vielen Stellen mit Anmerkungen und Zusätzen versehen hatte, so war damit diesem Uebelstande doch nur theilweise abgeholfen. Ich fand es daher zweckmässig, den Inhalt der Abhandlungen so umzuarbeiten, dass er ein in zusammenhängender Weise sich entwickelndes Ganzes bilde, und dass daher das Werk die Form eines Lehrbuches annehme.

Ich sah mich dazu um so mehr veranlasst, als ich seit langer Zeit an einem Polytechnicum und mehreren Universitäten die mechanische Wärmetheorie vorgetragen und dadurch reichliche Gelegenheit gehabt hatte, zu prüfen, welche Anordnung des Stoffes und welche Form der Darstellung am geeignetsten wäre, die durch neue Anschauungen und Rechnungsweisen etwas schwierige Theorie dem Verständnisse leicht zugänglich zu machen.

Bei der aus diesem Grunde vorgenommenen Umgestaltung konnte ich auch manche Untersuchungen anderer Autoren mit aufnehmen und dadurch der Auseinandersetzung des Gegenstandes eine grössere Vollständigkeit und Abrundung geben, wobei ich natürlich nicht unterlassen habe, diese Autoren jedesmal namhaft zu machen. Auch der Inhalt einiger in der Zwischenzeit von mir selbst veröffentlichter Abhandlungen sollte dabei Berücksichtigung finden.

Von dieser zweiten Auflage sind bisher erst zwei Bände erschienen, indem die Bearbeitung des dritten, den Abschluss bildenden Bandes mich zu neuen, über mein Erwarten ausgedehnten Untersuchungen führte, und zugleich andere wissenschaftliche Arbeiten die wenige mir neben den amtlichen Geschäften frei bleibende Zeit zu sehr in Anspruch nahmen. Dadurch ist es gekommen, dass der Anfang der dritten Auflage des Werkes vor der Vollendung der zweiten nothwendig geworden ist, und dass daher das Erscheinen des letzten Bandes gleichzeitig beiden Auflagen zur Vervollständigung dienen muss.

Der vorliegende erste Band der dritten Auflage weicht von dem der zweiten Auflage nicht erheblich ab. Die in diesem Bande behandelten Grundlagen und ersten Anwendungen der mechanischen Wärmetheorie haben allmälig eine so feste und durch vielfachen Gebrauch eingebürgerte Gestalt angenommen, dass keine Veranlassung zu wesentlichen Aenderungen vorlag, sondern nur verhältnissmässig geringe, zur Vermehrung der Vollständigkeit und Klarheit bestimmte Abänderungen erforderlich schienen.

Bonn, im September 1887.

R. Clausius.

INHALT.

Mathematische Einleitung.

Seite

Ueber die mechanische Arbeit und die Energie und über die Behandlung nicht integrabler Differentialgleichungen . 1

§. 1. Begriff und Maass der mechanischen Arbeit 1
§. 2. Mathematische Bestimmung der Arbeit bei veränderlicher Kraftcomponente 3
§. 3. Integration des Differentials der Arbeit 4
§. 4. Geometrische Bedeutung der vorstehenden Resultate und Bemerkung über die Differentialcoefficienten 8
§. 5. Ausdehnung des Vorigen auf drei Dimensionen 11
§. 6. Das Ergal 12
§. 7. Erweiterung des Vorigen 15
§. 8. Beziehung zwischen Arbeit und lebendiger Kraft 18
§. 9. Die Energie 20

Abschnitt I.

Erster Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie oder Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit 22

§. 1. Ausgangspunkt der Theorie 22
§. 2. Positiver und negativer Sinn der mechanischen Arbeit 23
§. 3. Ausdruck des ersten Hauptsatzes 24
§. 4. Verhältnisszahl zwischen Wärme und Arbeit 25
§. 5. Mechanische Einheit der Wärme 27
§. 6. Aufstellung der ersten Hauptgleichung 28
§. 7. Verschiedenes Verhalten der Grössen J, W und H 29
§. 8. Die Energie des Körpers 33
§. 9. Gleichungen für endliche Zustandsänderungen und Kreisprocesse 34
§. 10. Gesammtwärme, latente und specifische Wärme 35
§. 11. Ausdruck der äusseren Arbeit für einen besonderen Fall 38

Abschnitt II.

Seite

Behandlung der vollkommenen Gase 42

§. 1. Gasförmiger Aggregatzustand 42
§. 2. Nebenannahme in Bezug auf gasförmige Körper 45
§. 3. Formen, welche die den ersten Hauptsatz ausdrückende Gleichung für vollkommene Gase annimmt 47
§. 4. Folgerung in Bezug auf die beiden specifischen Wärmen und Umformung der vorigen Gleichungen 49
§. 5. Verhältniss der beiden specifischen Wärmen und Anwendung desselben zur Berechnung des mechanischen Aequivalentes der Wärme 52
§. 6. Verschiedene auf die specifischen Wärmen der Gase bezügliche Formeln 56
§. 7. Numerische Berechnung der specifischen Wärme bei constantem Volumen 59
§. 8. Integration der Differentialgleichungen, welche den ersten Hauptsatz für Gase ausdrücken 63
§. 9. Bestimmung der äusseren Arbeit bei Volumenänderungen eines Gases 66

Abschnitt III.

Zweiter Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie 72

§. 1. Betrachtung eines Kreisprocesses von specieller Art 72
§. 2. Resultat des Kreisprocesses 74
§. 3. Kreisprocess eines aus Flüssigkeit und Dampf bestehenden Körpers 76
§. 4. Carnot's Ansicht über die in einem Kreisprocesse geleistete Arbeit 79
§. 5. Ein neuer Grundsatz in Bezug auf die Wärme 81
§. 6. Beweis, dass das Verhältniss zwischen der in Arbeit verwandelten Wärme und der übergegangenen Wärme von der Natur des vermittelnden Stoffes unabhängig ist 82
§. 7. Bestimmung der Function $\Phi(T_1, T_2)$ 85
§. 8. Complicirtere Kreisprocesse 87
§. 9. Kreisprocesse, bei denen Wärmeaufnahme und Temperaturänderung gleichzeitig stattfinden 90

Abschnitt IV.

Veränderte Form des zweiten Hauptsatzes oder Satz von der Aequivalenz der Verwandlungen 95

§. 1. Zwei verschiedene Arten von Verwandlungen 95
§. 2. Ein Kreisprocess von besonderer Form 97

Seite
§. 3. Aequivalente Verwandlungen 100
§. 4. Aequivalenzwerthe der Verwandlungen 101
§. 5. Gesammtwerth aller in einem Kreisprocesse vorkommenden Verwandlungen 105
§. 6. Beweis, dass in einem umkehrbaren Kreisprocesse der Gesammtwerth aller Verwandlungen gleich Null sein muss 107
§. 7. Die Temperaturen der vorkommenden Wärmemengen 110
§. 8. Die Temperaturfunction τ 112

Abschnitt V.

Umformungen der beiden Hauptgleichungen 114

§. 1. Einführung von Veränderlichen, welche den Zustand des Körpers bestimmen 114
§. 2. Elimination der Grössen U und S aus den beiden Hauptgleichungen 116
§. 3. Anwendung der Temperatur als eine der unabhängigen Veränderlichen 119
§. 4. Specialisirung der äusseren Kräfte 120
§. 5. Zusammenstellung einiger häufig vorkommender Formen der Differentialgleichungen 122
§. 6. Gleichungen für einen Körper, welcher eine theilweise Aenderung seines Aggregatzustandes erleidet 123
§. 7. Die Clapeyron'sche Gleichung und die Carnot'sche Function 125

Abschnitt VI.

Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf gesättigte Dämpfe 129

§. 1. Hauptgleichungen für gesättigte Dämpfe 129
§. 2. Specifische Wärme des gesättigten Dampfes 133
§. 3. Numerische Bestimmung von h für Wasserdampf 136
§. 4. Numerische Bestimmung von h für andere Dämpfe 139
§. 5. Experimentelle Prüfung der specifischen Wärme des gesättigten Dampfes 143
§. 6. Das specifische Volumen des gesättigten Dampfes 146
§. 7. Abweichung des gesättigten Wasserdampfes vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze 147
§. 8. Differentialcoefficienten von $\frac{ps}{ps_0}$ 152
§. 9. Formel zur Bestimmung des specifischen Volumens des gesättigten Wasserdampfes, und Vergleichung derselben mit der Erfahrung 155
§. 10. Bestimmung des mechanischen Aequivalentes der Wärme aus dem Verhalten des gesättigten Dampfes 160

Seite

§. 11. Vollständige Differentialgleichung von Q für einen aus Flüssigkeit und Dampf bestehenden Körper 161
§. 12. Veränderung des dampfförmigen Theiles der Masse 163
§. 13. Beziehung zwischen Volumen und Temperatur 165
§. 14. Bestimmung der Arbeit als Function der Temperatur 166

Abschnitt VII.

Schmelzprocess und Verdampfung fester Körper 168

§. 1. Hauptgleichungen für den Schmelzprocess 168
§. 2. Beziehung zwischen Druck und Schmelztemperatur 172
§. 3. Experimentelle Bestätigung des vorstehenden Resultates 173
§. 4. Experimentelle Untersuchung mit Substanzen, die sich beim Schmelzen ausdehnen 175
§. 5. Abhängigkeit der Werkwärme des Schmelzens von der Schmelztemperatur 177
§. 6. Uebergang aus dem festen in den luftförmigen Zustand 178

Abschnitt VIII.

Behandlung homogener Körper 181

§. 1. Zustandsänderungen ohne Veränderung des Aggregatzustandes 181
§. 2. Genauere Bezeichnung der Differentialcoefficienten 182
§. 3. Beziehungen zwischen den Differentialcoefficienten von Druck, Volumen und Temperatur 183
§. 4. Vollständige Differentialgleichungen für Q 185
§. 5. Specifische Wärme bei constantem Volumen und bei constantem Drucke 187
§. 6. Specifische Wärmen unter anderen Umständen 191
§. 7. Isentropische Aenderungen eines Körpers 194
§. 8. Specielle Form der Hauptgleichungen für einen gedehnten Stab 196
§. 9. Temperaturänderung bei der Verlängerung des Stabes 198
§. 10. Weitere Folgerungen aus den obigen Gleichungen 200

Abschnitt IX.

Bestimmung der Energie und Entropie 203

§. 1. Allgemeine Gleichungen 203
§. 2. Differentialgleichungen für den Fall, wo nur umkehrbare Veränderungen vorkommen, und der Zustand des Körpers durch zwei unabhängige Veränderliche bestimmt wird 205
§. 3. Einführung der Temperatur als eine der unabhängigen Veränderlichen 208
§. 4. Specialisirung der Differentialgleichungen durch Annahme eines gleichmässigen Oberflächendruckes als einzige äussere Kraft . 210

Seite

§. 5. Anwendung der vorigen Gleichungen auf homogene Körper und speciell auf vollkommene Gase 212
§. 6. Anwendung der Gleichungen auf einen Körper, welcher sich in zwei verschiedenen Aggregatzuständen befindet 214
§. 7. Verhalten der Grössen D_{xy} und $\varDelta_{xy}$ 217

Abschnitt X.

Vorgänge, welche nicht umkehrbar sind 220

§. 1. Vervollständigung der mathematischen Ausdrücke des zweiten Hauptsatzes 220
§. 2. Grösse der uncompensirten Verwandlung 222
§. 3. Ausdehnung eines Gases ohne äussere Arbeit 223
§. 4. Ausdehnung eines Gases mit unvollständiger Arbeit 226
§. 5. Versuchsmethode von Thomson und Joule 228
§. 6. Ableitung der auf den Fall bezüglichen Gleichungen 230
§. 7. Ergebnisse der Versuche und daraus abgeleitete Elasticitätsgleichung der Gase 233
§. 8. Verhalten des Dampfes bei der Ausdehnung unter verschiedenen Umständen 237

Abschnitt XI.

Anwendung der mechanischen Wärmetheorie auf die Dampfmaschine 245

§. 1. Nothwendigkeit einer neuen Behandlung der Dampfmaschine . 245
§. 2. Gang der Dampfmaschine 246
§. 3. Vereinfachende Bedingungen 248
§. 4. Bestimmung der während eines Hubes gethanen Arbeit 250
§. 5. Specielle Formen des vorigen Ausdruckes 252
§. 6. Unvollkommenheiten in der Ausführung der Dampfmaschinen . 252
§. 7. Pambour's Formeln für die Beziehung zwischen Volumen und Druck 254
§. 8. Bestimmung der Arbeit während eines Hubes nach Pambour 256
§. 9. Arbeit für die Gewichtseinheit Dampf nach Pambour 259
§. 10. Veränderung des Dampfes beim Einströmen aus dem Kessel in den Cylinder 260
§. 11. Abweichung der gewonnenen Resultate von den Pambour'schen Annahmen 263
§. 12. Bestimmung der Arbeit während eines Hubes unter Berücksichtigung der erwähnten Unvollkommenheiten 265
§. 13. Dampfdruck im Cylinder während der verschiedenen Stadien des Ganges und darauf bezügliche Vereinfachungen der Gleichungen 267
§. 14. Einführung gewisser Volumina statt der entsprechenden Temperaturen 269

Seite
§. 15. Arbeit für die Gewichtseinheit Dampf 271
§. 16. Behandlung der Gleichungen 272
§. 17. Berechnung des Differentialcoefficienten $\frac{dp}{dt} = g$ und des Productes $T \,.\, g$ 273
§. 18. Einführung anderer Druck- und Wärmemaasse 276
§. 19. Bestimmung der Temperaturen T_2 und T_3 277
§. 20. Bestimmung der Grössen c und r_i 279
§. 21. Specielle Form der Gleichungen (32) für eine Maschine ohne Expansion 281
§. 22. Angenommene numerische Werthe 282
§. 23. Kleinstmöglicher Werth von V und dazugehörige Arbeit . . . 283
§. 24. Berechnung der Arbeit für andere Werthe von V 284
§. 25. Arbeit einer Maschine mit Expansion für einen bestimmten Werth von V 286
§. 26. Zusammenstellung verschiedener Fälle in Bezug auf den Gang der Maschine 288
§. 27. Zurückführung der Arbeit auf eine von der Wärmequelle gelieferte Wärmeeinheit 290
§. 28. Berücksichtigung der Reibung 291
§. 29. Allgemeine Betrachtung der Vorgänge in thermodynamischen Maschinen und Zurückführung derselben auf Kreisprocesse . 293
§. 30. Gleichungen für die durch einen beliebigen Kreisprocess geleistete Arbeit 296
§. 31. Anwendung der vorigen Gleichungen auf den Grenzfall, in welchem der in der Dampfmaschine stattfindende Kreisprocess umkehrbar ist 298
§. 32. Andere Form des letzten Ausdruckes 300
§. 33. Berücksichtigung der Temperatur der Wärmequelle 302
§. 34. Beispiel von der Anwendung des Subtractionsverfahrens . . . 306
Tabelle, enthaltend die für den Wasserdampf geltenden Werthe des Druckes p, seines Differentialcoefficienten $\frac{dp}{dt} = g$ und des Productes $T \,.\, g$ in Millimetern Quecksilber ausgedrückt . . . 309

Abschnitt XII.

Die Concentration von Wärme- und Lichtstrahlen und die Grenzen ihrer Wirkung 315
§. 1. Gegenstand der Untersuchung 315
I. Grund, weshalb die bisherige Bestimmung der gegenseitigen Zustrahlung zweier Flächen für den vorliegenden Fall nicht ausreicht 317
§. 2. Beschränkung der Betrachtung auf vollkommen schwarze Körper und auf homogene und unpolarisirte Wärmestrahlen 317
§. 3. Kirchhoff'sche Formel für die gegenseitige Zustrahlung zweier Flächenelemente 318

Seite

§. 4. Unbestimmtheit der Formel für den Fall der Strahlenconcentration 321

II. Bestimmung zusammengehöriger Punkte und zusammengehöriger Flächenelemente in drei von den Strahlen durchschnittenen Ebenen 322

§. 5. Gleichungen zwischen den Coordinaten der Punkte, in welchen ein Strahl drei gegebene Ebenen schneidet 322

§. 6. Verhältnisse zwischen zusammengehörigen Flächenelementen . 326

§. 7. Verschiedene aus sechs Grössen gebildete Brüche zur Darstellung derselben Verhältnisse 330

III. Bestimmung der gegenseitigen Zustrahlung für den Fall, dass keine Concentration der Strahlen stattfindet 331

§. 8. Grösse des zu ds_c gehörenden Flächenelementes ds_b bei besonderer Lage der Ebene b 331

§. 9. Ausdrücke der Wärmemengen, welche die Elemente ds_a und ds_c einander zustrahlen 333

§. 10. Abhängigkeit der Ausstrahlung von dem umgebenden Medium 335

IV. Bestimmung der gegenseitigen Zustrahlung zweier Flächenelemente für den Fall, dass das eine Flächenelement das optische Bild des anderen ist 338

§. 11. Verhalten der Grössen B, D, F und E 338

§. 12. Anwendung der Grössen A und C zur Bestimmung der Grössenverhältnisse der Flächenelemente 340

§. 13. Verhältniss der Wärmemengen, welche die Elemente ds_a und ds_c einander zustrahlen 341

V. Beziehung zwischen der Vergrösserung und dem Verhältnisse der beiden Kegelöffnungen eines Elementarstrahlenbüschels 343

§. 14. Aufstellung der betreffenden Proportionen 343

VI. Allgemeine Bestimmung der gegenseitigen Zustrahlung zwischen Flächen, in denen beliebige Concentrationen vorkommen können 346

§. 15. Allgemeiner Begriff der Strahlenconcentration 346

§. 16. Gegenseitige Zustrahlung eines Flächenelementes und einer endlichen Fläche durch ein Element einer Zwischenfläche . . 348

§. 17. Gegenseitige Zustrahlung ganzer Flächen 351

§. 18. Berücksichtigung verschiedener Nebenumstände 352

§. 19. Zusammenstellung der Resultate 354

Abschnitt XIII.

Discussionen über die vorstehend entwickelte Form der mechanischen Wärmetheorie und ihre Begründung 355

§. 1. Verschiedene Ansichten über die Beziehung zwischen Wärme und mechanischer Arbeit 355

		Seite
§. 2.	Abhandlungen von Thomson und mir	356
§. 3.	Abhandlung von Rankine und spätere Abhandlung von Thomson	358
§. 4.	Verschiedene Veranlassungen zu Einwendungen	361
§. 5.	Zeuner's erste Behandlung des Gegenstandes	363
§. 6.	Zeuner's spätere Behandlung des Gegenstandes	365
§. 7.	Rankine's Behandlung des Gegenstandes	367
§. 8.	Einwand von Hirn	371
§. 9.	Einwand von Tait	377
§. 10.	Einwand von F. Kohlrausch	379
§. 11.	Anderer Einwand von Tait	383
§. 12.	Ansichten über die entsprechenden Temperaturen der Dämpfe und das Molecularvolumen	386
§. 13.	Ueber das Bekanntwerden der Schriften Robert Mayer's	394

MATHEMATISCHE EINLEITUNG.

Ueber die mechanische Arbeit und die Energie und über die Behandlung nicht integrabler Differentialgleichungen.

§. 1. Begriff und Maass der mechanischen Arbeit.

Jede Kraft sucht den Körper, auf welchen sie wirkt, in Bewegung zu setzen; sie kann aber daran durch andere, ihr entgegenwirkende Kräfte verhindert werden, so dass ein Gleichgewicht stattfindet und der Körper in Ruhe bleibt. In diesem Falle leistet die Kraft keine Arbeit. Sobald aber der Körper sich unter ihrem Einfluss bewegt, findet eine Arbeitsleistung statt.

Um für die Bestimmung der Arbeit einen möglichst einfachen Fall zu haben, möge zunächst statt eines ausgedehnten Körpers ein blosser materieller Punkt angenommen werden, auf welchen die Kraft wirkt. Wenn dieser Punkt, welchen wir p nennen wollen, sich in derselben Richtung bewegt, in welcher die Kraft ihn zu bewegen sucht, so drückt *das Product aus Weg und Kraft* die mechanische Arbeit aus, welche die Kraft bei der Bewegung leistet. Wenn dagegen die Bewegungsrichtung des Punktes eine beliebige ist, welche von der Kraftrichtung verschieden sein kann, so stellt *das Product aus dem Wege und der in die Richtung des Weges fallenden Componente der Kraft* die von der Kraft geleistete Arbeit dar.

Die in dieser Definition vorkommende Kraftcomponente kann positiv oder negativ sein, je nachdem sie in der betreffenden

Geraden, in welcher die Bewegung stattfindet, nach derselben Seite fällt, nach welcher die Bewegung geht, oder nach der entgegengesetzten Seite. Im ersteren Falle wird auch die Arbeit als *positiv* und im letzteren als *negativ* angesehen. Will man diesen Unterschied lieber durch das Verbum ausdrücken, was bei manchen Auseinandersetzungen bequem ist, so kann man, nach einem bei einer früheren Gelegenheit von mir gemachten Vorschlage, sagen, im ersteren Falle *leiste* oder *thue* die Kraft eine Arbeit, im letzteren Falle *erleide* sie eine Arbeit.

Aus dem Vorigen ist ersichtlich, dass die Grösse der Arbeit durch Zahlen dargestellt wird, deren Einheit diejenige Arbeit ist, welche eine Kraft von der Stärke Eins auf dem Wege Eins leistet. Um nun hieraus ein leicht anwendbares Maass zu erhalten, müssen wir eine für das Verständniss und die Messung bequeme Kraft als Normalkraft anwenden. Als solche pflegt man die Schwerkraft zu wählen.

Die Schwere wirkt auf ein gegebenes Gewicht als eine abwärts gerichtete Kraft, welche bei nicht zu langen Strecken als constant anzusehen ist. Wollen wir nun durch irgend eine uns zu Gebote stehende Kraft das Gewicht in die Höhe heben, so haben wir dabei die Schwerkraft zu überwinden, und diese bildet daher das Maass für die Kraft, welche wir beim langsamen Heben anzuwenden haben.

Demgemäss bezeichnet man als Arbeitseinheit diejenige Arbeit, welche geleistet werden muss, um eine Gewichtseinheit um eine Längeneinheit zu heben. Welche Gewichtseinheit und welche Längeneinheit man dabei in Anwendung bringen will, ist natürlich gleichgültig; indessen pflegt man in der praktischen Mechanik das Kilogramm als Gewichtseinheit und das Meter als Längeneinheit zu wählen, und dann die Arbeitseinheit mit dem Worte *Kilogrammeter* zu bezeichnen.

Hieraus ist zunächst ersichtlich, dass zur Hebung von a Kilogramm auf die Höhe von b Meter eine Arbeit von ab Kilogrammeter nöthig ist, und auch andere Arbeitsgrössen, bei welchen die Schwerkraft nicht direct ins Spiel kommt, kann man durch Vergleichung der angewandten Kraft mit der Schwerkraft in Kilogrammetern ausdrücken.

§. 2. Mathematische Bestimmung der Arbeit bei veränderlicher Kraftcomponente.

In den vorigen Erklärungen der Arbeit wurde stillschweigend angenommen, dass die wirksame Kraftcomponente auf der ganzen Länge des betrachteten Weges einen bestimmten Werth habe. In der Wirklichkeit ist dieses aber bei einem Wege von endlicher Länge der Regel nach nicht der Fall. Einerseits braucht die Kraft an verschiedenen Stellen des Raumes nicht gleich zu sein, und andererseits würde, wenn die Kraft auch in dem ganzen betrachteten Raume an Grösse und Richtung gleich wäre, bei einem Wege, der nicht geradlinig, sondern gekrümmt ist, wegen dieses letzteren Grundes die in die Richtung des Weges fallende Componente der Kraft veränderlich sein. Demnach lässt sich das Verfahren, die Arbeit durch ein einfaches Product auszudrücken, nur für ein unendlich kleines Wegstück, oder ein Wegelement anwenden.

Sei ds ein Wegelement und S die in die Richtung desselben fallende Componente der auf den Punkt p wirkenden Kraft, so erhalten wir zur Bestimmung der bei der unendlich kleinen Bewegung gethanen Arbeit, welche durch dW bezeichnet werden möge, die Gleichung:

$$dW = S\,ds. \tag{1}$$

Bezeichnen wir die ganze auf den Punkt wirkende Kraft mit P, und den Winkel, welchen die Richtung dieser Kraft an der Stelle, wo sich das Wegelement befindet, mit der Bewegungsrichtung bildet, mit φ, so ist:

$$S = P \cos \varphi,$$

und demnach können wir schreiben:

$$dW = P \cos \varphi\, ds. \tag{2}$$

Für die Rechnung ist es bequem, nach Einführung eines rechtwinkeligen Coordinatensystems die Projectionen des Wegelementes auf die Coordinatenrichtungen und die in die Coordinatenrichtungen fallenden Componenten der Kraft in Anwendung zu bringen.

Der Einfachheit wegen, und um Gelegenheit zu gewissen für das Nachfolgende nöthigen Betrachtungen zu finden, wollen wir vorläufig annehmen, die Bewegung, um welche es sich handelt, finde in einer Ebene statt, indem sowohl die ursprüngliche Bewegungsrichtung, als auch die Kraftrichtungen in dieser Ebene gelegen seien. Dann wollen wir auch ein in dieser Ebene gelegenes rechtwinkeliges Coordinatensystem einführen, und die Coordinaten des beweglichen Punktes p zu einer gewissen Zeit mit x und y bezeichnen. Wenn dann der Punkt von dieser Lage aus sich in der Ebene um ein unendlich kleines Stück ds bewegt, so sind die Projectionen dieser Bewegung dx und dy, und sie werden als positiv oder negativ gerechnet, je nachdem die Coordinaten durch die kleine Bewegung zu- oder abnehmen. Ferner mögen die in die Coordinatenrichtungen fallenden Componenten der Kraft P mit X und Y bezeichnet werden.

Wenn nun die Kraft P mit den Coordinatenrichtungen Winkel bildet, deren Cosinus a und b sind, so hat man:

$$X = aP; \quad Y = bP.$$

Wenn ferner das Wegelement ds mit den Coordinatenrichtungen Winkel bildet, deren Cosinus α und β sind, so hat man:

$$dx = \alpha ds; \quad dy = \beta ds.$$

Durch Multiplication dieser Gleichungen zu je zweien und Addition der Producte erhält man:

$$Xdx + Ydy = (a\alpha + b\beta)\, Pds.$$

Nun ist aber aus der analytischen Geometrie bekannt, dass die in Klammern stehende Summe den Cosinus des Winkels zwischen der Kraftrichtung und der Richtung des Wegelementes darstellt, also:

$$a\alpha + b\beta = \cos\varphi.$$

Wir erhalten somit:

$$Xdx + Ydy = \cos\varphi \,.\, Pds,$$

und demnach unter Berücksichtigung der Gleichung (2):

$$dW = Xdx + Ydy. \tag{3}$$

Um nun aus dieser für eine unendlich kleine Bewegung geltenden Gleichung die bei einer endlichen Bewegung geleistete Arbeit abzuleiten, müssen wir die Gleichung integriren.

§. 3. Integration des Differentials der Arbeit.

Bei der Integration einer Differentialgleichung von der unter (3) gegebenen Form, in welcher, unter der Voraussetzung, dass die

Kraft zwar an verschiedenen Stellen des Raumes verschieden, im Uebrigen aber unveränderlich ist, X und Y Functionen von x und y sind, und welche daher auch so geschrieben werden kann:

$$d\,W = \varphi(x, y)\,dx + \psi(x,y)\,dy, \tag{3a}$$

kommt ein Unterschied zur Sprache, welcher nicht bloss für den vorliegenden Fall, sondern auch für die später vorkommenden Gleichungen der mechanischen Wärmetheorie von grosser Wichtigkeit ist, und wir wollen ihn daher hier gleich etwas vollständiger besprechen, um später einfach auf diese Besprechung verweisen zu können.

Je nach der Beschaffenheit der Functionen, mit welchen die Differentiale dx und dy multiplicirt sind, zerfallen die Differentialgleichungen der obigen Form in zwei Classen, welche sowohl in Bezug auf die Behandlung, die sie erfordern, als auch in Bezug auf das Resultat, zu dem sie führen, wesentlich verschieden sind. Zur ersten Classe gehören die Fälle, wo die Functionen folgende Bedingungsgleichung erfüllen:

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}, \tag{4}$$

und die zweite Classe umfasst alle Fälle, wo die Functionen diese Bedingungsgleichung nicht erfüllen.

Wenn die Bedingungsgleichung (4) erfüllt ist, so ist der Ausdruck, welcher die rechte Seite der gegebenen Differentialgleichung (3) resp. (3a) bildet, integrabel, d. h. er ist das vollständige Differential einer Function von x und y, in welcher diese beiden Veränderlichen als von einander unabhängig betrachtet werden können, und man erhält daher durch Integration eine Gleichung von der Form:

$$W = F(x, y) + \text{Const.} \tag{5}$$

Ist die Bedingungsgleichung (4) nicht erfüllt, so ist die rechte Seite der gegebenen Differentialgleichung nicht integrabel, und daraus folgt, *dass W sich nicht durch eine Function von x und y darstellen lässt, so lange diese beiden Veränderlichen als von einander unabhängig betrachtet werden.* Denn in der That, wenn man setzen wollte:

$$W = F(x,y),$$

so würde man erhalten:

$$X = \frac{\partial W}{\partial x} = \frac{\partial F(x, y)}{\partial x}$$

$$Y = \frac{\partial W}{\partial y} = \frac{\partial F(x, y)}{\partial y},$$

und daraus würde folgen:

$$\frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial^2 F(x,y)}{\partial x \partial y}$$

$$\frac{\partial Y}{\partial x} = \frac{\partial^2 F(x,y)}{\partial y \partial x}.$$

Da nun für eine Function von zwei von einander unabhängigen Veränderlichen der Satz gilt, dass, wenn man sie nach beiden Veränderlichen differentiirt, die Ordnung der Differentiationen gleichgültig ist, und man daher setzen kann:

$$\frac{\partial^2 F(x,y)}{\partial x \partial y} = \frac{\partial^2 F(x,y)}{\partial y \partial x},$$

so würde man aus den beiden vorigen Gleichungen wieder zur Gleichung (4) gelangen, von welcher wir in unserem gegenwärtigen Falle angenommen haben, dass sie nicht erfüllt sei.

In einem solchen Falle ist also die Integration in der Weise, dass die Grössen x und y dabei ihre Eigenschaft als von einander unabhängige Veränderliche beibehalten, nicht möglich. Wenn man dagegen zwischen diesen beiden Grössen irgend eine bestimmte Relation annimmt, in Folge deren die eine sich als Function der anderen darstellen lässt, so wird dadurch die Integration der gegebenen Differentialgleichung ausführbar. Setzen wir nämlich:

$$f(x,y) = 0, \tag{6}$$

worin f eine beliebige Function andeutet, so können wir mittelst dieser Gleichung eine der Veränderlichen durch die andere ausdrücken und dann die so ausgedrückte Veränderliche nebst ihrem Differentiale aus der Differentialgleichung (3a) eliminiren. Die allgemeine Form, in welcher die Gleichung (6) gegeben ist, umfasst natürlich auch den speciellen Fall, wo eine der Veränderlichen für sich allein als constant angenommen wird, in welchem Falle das Differential dieser Veränderlichen dadurch, dass es Null wird, ohne Weiteres aus der Differentialgleichung fortfällt, und die Veränderliche selbst einfach durch die betreffende Constante zu ersetzen ist. Nehmen wir nun z. B. an, es sei die Veränderliche y nebst ihrem Differentiale mit Hülfe der Gleichung (6) aus der Differentialgleichung (3a) eliminirt, und die letztere dadurch in folgende einfachere Gestalt gebracht:

$$dW = \Phi(x)\,dx,$$

so lässt sich die so veränderte Differentialgleichung offenbar integriren, und giebt eine Gleichung von der Form:

$$W = F(x) + \text{Const.} \tag{7}$$

Demnach sind die beiden Gleichungen (6) und (7) zusammen als eine Auflösung der gegebenen Differentialgleichung zu betrachten. Da die in (6) vorkommende Function $f(x, y)$ eine beliebige ist, und für jede veränderte Form dieser Function auch die in (7) vorkommende Function $F(x)$ im Allgemeinen eine andere wird, so sieht man, dass es unendlich viele Auflösungen dieser Art giebt.

In Bezug auf die Form der Gleichung (7) ist noch zu bemerken, dass dieselbe verschiedene Abänderungen zulässt. Hätte man mittelst der Gleichung (6) x durch y ausgedrückt, und dann die Veränderliche x nebst ihrem Differentiale aus der gegebenen Differentialgleichung eliminirt, so wäre deren Gestalt geworden:

$$d\,W = \Phi_1(y)\,d\,y,$$

und man hätte daraus durch Integration eine Gleichung von der Form:

$$W = F_1(y) + \text{Const.} \tag{7a}$$

erhalten. Zu eben dieser Gleichung kann man auch dadurch gelangen, dass man in der durch das zuerst angedeutete Verfahren gewonnenen Gleichung (7) nachträglich mit Hülfe der Gleichung (6) für die Veränderliche x die Veränderliche y einführt. Auch könnte man, statt x vollständig aus (7) zu eliminiren, eine theilweise Elimination von x vornehmen. Wenn nämlich die Function $F(x)$ die Veränderliche x mehrmals in verschiedenen Verbindungen enthält (was man, selbst wenn es in der ursprünglichen Form der Function nicht der Fall sein sollte, leicht durch eine abgeänderte Schreibweise bewirken kann, indem man für x z. B. schreiben kann: $(1 - a)\,x + a\,x$ oder $\frac{x^{n+1}}{x^n}$), so kann man an gewissen Stellen y für x einführen, und an anderen x stehen lassen. Dadurch nimmt die Gleichung folgende Form an:

$$W = F_2(x, y) + \text{Const.}, \tag{7b}$$

welche Form die allgemeinere ist, und die beiden anderen als specielle Fälle umfasst.

Es versteht sich aber von selbst, dass diese drei Gleichungen (7), (7a) und (7b), deren jede nur mit der Gleichung (6) zusammen gültig ist, nicht verschiedene Auflösungen, sondern nur verschiedene Ausdrücke einer und derselben Auflösung bilden.

Man kann, um die Integration der Differentialgleichung (3) zu ermöglichen, statt der Gleichung (6) auch eine Gleichung von weniger einfacher Form annehmen, welche ausser den beiden Veränderlichen x und y noch W enthält, und selbst auch eine Differentialgleichung sein kann; indessen für unsere Zwecke genügt die einfachere Form, und indem wir uns auf diese beschränken, wollen wir die Resultate der Betrachtungen dieses Paragraphen noch einmal kurz zusammenfassen.

Wenn die unter (4) *gegebene Bedingungsgleichung der unmittelbaren Integrabilität erfüllt ist, so erhält man ohne Weiteres als Integral eine Gleichung von der Form:*

$$W = F(x,y) + \text{Const.} \tag{A}$$

Wenn dagegen jene Bedingungsgleichung nicht erfüllt ist, so muss man erst eine Relation zwischen den Veränderlichen annehmen, um die Integration ausführen zu können, und erhält daher ein System von zwei Gleichungen folgender Art:

$$\left\{\begin{array}{l} f(x,y) = 0 \\ W = F(x,y) + \text{Const.}, \end{array}\right. \tag{B}$$

worin die Form der Function F, ausser von der Differentialgleichung, auch von der Form der willkürlich angenommenen Function f abhängig ist.

§. 4. Geometrische Bedeutung der vorstehenden Resultate und Bemerkung über die Differentialcoefficienten.

Der wesentliche Unterschied der auf die beiden Fälle bezüglichen Resultate wird besonders durch eine geometrische Betrachtung anschaulich, wobei wir der Einfachheit wegen die in (A) vorkommende Function $F(x,y)$ als eine solche voraussetzen wollen, die für jeden Punkt der Ebene nur einen Werth hat.

Es möge angenommen werden, es sei für die Bewegung unseres Punktes p der Anfangs- und Endpunkt im Voraus gegeben und durch die Coordinaten x_0, y_0 und $x_1\, y_1$ bestimmt. Dann können wir im ersteren Falle die Arbeit, welche bei dieser Bewegung von der wirksamen Kraft gethan wird, sofort angeben, ohne dass wir dazu den Verlauf der Bewegung selbst zu kennen brauchen. Diese Arbeit wird nämlich gemäss (A) ausgedrückt durch die Differenz:

$$F(x_1, y_1) - F(x_0, y_0).$$

Während also der bewegliche Punkt auf sehr verschiedenen Wegen von der einen Stelle zur anderen gelangen kann, ist die Grösse der Arbeit, welche die Kraft dabei thut, davon ganz unabhängig, und ist vollständig bestimmt, sobald der Anfangs- und Endpunkt der Bewegung gegeben sind.

Anders im zweiten Falle. In dem auf diesen Fall bezüglichen Systeme von zwei Gleichungen (B) ist die erste Gleichung als die Gleichung einer Curve zu betrachten, und man kann daher das eben Gesagte geometrisch folgendermaassen aussprechen: die Arbeit, welche die wirksame Kraft bei der Bewegung des Punktes p thut, lässt sich in diesem Falle erst dann bestimmen, wenn der ganze Verlauf der Curve, auf welcher der Punkt sich bewegt, bekannt ist. Wenn der Anfangs- und Endpunkt der Bewegung im Voraus gegeben sind, so muss jene erste Gleichung so gewählt werden, dass die ihr entsprechende Curve durch diese beiden Punkte geht; dabei sind aber noch unendlich viele Gestalten der Curve möglich, für welche man, trotz ihrer gleichen Grenzpunkte, unendlich viele verschiedene Arbeitsgrössen erhält.

Nimmt man speciell an, der Punkt p solle eine geschlossene Curve beschreiben, so dass der Endpunkt seiner Bewegung mit dem Anfangspunkte zusammenfalle, und somit die Coordinaten x_1, y_1 dieselben Werthe haben, wie x_0, y_0, so ist für diese Bewegung im ersten Falle die Arbeit gleich Null; im zweiten Falle dagegen braucht sie nicht gleich Null zu sein, sondern kann irgend einen positiven oder negativen Werth haben.

Durch den hier behandelten Fall wird es auch recht klar, wie eine Grösse, welche sich nicht durch eine Function von x und y (so lange diese letzteren als von einander unabhängige Veränderliche betrachtet werden) darstellen lässt, doch partielle Differentialcoefficienten nach x und y haben kann, die durch bestimmte Functionen dieser Veränderlichen ausgedrückt werden. Wenn nämlich angenommen wird, dass x um dx wachse, während y unverändert bleibe, so ist damit der Weg, auf welchem die betreffende unendlich kleine Bewegung stattfindet, festgestellt und demgemäss die auf diesem Wege gethane Arbeit vollkommen bestimmt. Bezeichnet man diese Arbeit, wie es den Definitionen der Differentialrechnung entspricht, durch

$$\frac{\partial W}{\partial x} d x,$$

so ist der hierin vorkommende partielle Differentialcoëfficient $\frac{\partial W}{\partial x}$ eine vollkommen bestimmte Grösse. Ebenso verhält es sich in dem Falle, wo y um $d y$ wächst, während x unverändert bleibt, und wo die Arbeit durch

$$\frac{\partial W}{\partial y} d y$$

dargestellt wird, mit dem partiellen Differentialcoëfficienten $\frac{\partial W}{\partial y}$. Da nun die in diesen beiden Fällen geleisteten unendlich kleinen Arbeitsgrössen sich auch durch die Producte $X d x$ und $Y d y$ darstellen lassen, so erhält man dadurch die Gleichungen:

$$\text{(8)} \qquad \begin{cases} X = \dfrac{\partial W}{\partial x} \\[2ex] Y = \dfrac{\partial W}{\partial y}, \end{cases}$$

deren Gültigkeit ganz unabhängig davon ist, ob W eine solche Grösse ist, die sich allgemein durch eine Function von x und y darstellen lässt, oder eine solche Grösse, die sich erst dann bestimmen lässt, wenn der Weg, welchen der Punkt beschreibt, bekannt ist.

Infolge dessen kann man die Bedingungsgleichung (4), deren Erfüllung oder Nichterfüllung den besprochenen Unterschied in der Behandlung der Differentialgleichung und in den Resultaten zur Folge hat, auch so schreiben:

$$\text{(9)} \qquad \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial W}{\partial y}\right),$$

oder man kann sagen: der in Bezug auf die Grösse W zur Sprache gekommene Unterschied hängt davon ab, ob die Differenz

$$\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial W}{\partial x}\right) - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial W}{\partial y}\right)$$

Null ist, oder einen angebbaren Werth hat.

§. 5. Ausdehnung des Vorigen auf drei Dimensionen.

Wenn der betrachtete Punkt p in seiner Bewegung nicht auf eine Ebene beschränkt ist, sondern sich frei im Raume bewegen kann, so erhält man für das Arbeitselement einen Ausdruck, welcher dem in (3) gegebenen sehr ähnlich ist. Seien a, b, c die Cosinus der Winkel, welche die auf den Punkt wirkende Kraft P mit den drei Richtungen eines rechtwinkeligen Coordinatensystems bildet, so werden die Componenten X, Y, Z dieser Kraft bestimmt durch die Gleichungen:

$$X = aP; \quad Y = bP; \quad Z = cP.$$

Seien ferner α, β, γ die Cosinus der Winkel, welche das Wegelement ds mit den Coordinatenrichtungen bildet, so werden die drei Projectionen dx, dy und dz des Wegelementes auf die Coordinatenaxen bestimmt durch die Gleichungen:

$$dx = \alpha ds; \quad dy = \beta ds; \quad dz = \gamma ds.$$

Daraus folgt:

$$Xdx + Ydy + Zdz = (a\alpha + b\beta + c\gamma) P ds.$$

Nun ist aber, wenn φ den Winkel zwischen P und ds bedeutet:

$$a\alpha + b\beta + c\gamma = \cos\varphi,$$

und somit kommt:

$$Xdx + Ydy + Zdz = \cos\varphi \, . \, P ds.$$

Aus der Verbindung dieser Gleichung mit (2) ergiebt sich:

$$(10) \qquad dW = Xdx + Ydy + Zdz.$$

Dieses ist die Differentialgleichung zur Bestimmung der Arbeit. Die hierin vorkommenden Grössen X, Y, Z sind ganz beliebige Functionen der Coordinaten x, y, z; denn, welches auch die Werthe dieser drei Componenten an verschiedenen Stellen des Raumes sein mögen, immer lässt sich daraus eine Kraft P zusammensetzen.

Bei der Behandlung dieser Gleichung sind zunächst folgende drei Bedingungsgleichungen zu betrachten:

$$(11) \qquad \frac{\partial X}{\partial y} = \frac{\partial Y}{\partial x}; \quad \frac{\partial Y}{\partial z} = \frac{\partial Z}{\partial y}; \quad \frac{\partial Z}{\partial x} = \frac{\partial X}{\partial z},$$

und es kommt darauf an, ob die Functionen X, Y, Z diesen drei Bedingungsgleichungen genügen oder nicht.

Wenn die drei Bedingungsgleichungen erfüllt sind, so ist der Ausdruck an der rechten Seite von (10) das vollständige Differential einer Function von x, y, z, worin diese drei Veränderlichen als von einander unabhängig betrachtet werden können. Man kann daher die Integration ohne Weiteres ausführen, und erhält dadurch eine Gleichung von der Form:

$$W = F(x, y, z) + \text{Const.} \tag{12}$$

Denken wir uns nun, dass der bewegliche Punkt p sich von irgend einem gegebenen Anfangspunkte x_0, y_0, z_0 bis zu einem gegebenen Endpunkte x_1, y_1, z_1 bewegen soll, so wird die dabei von der Kraft gethane Arbeit dargestellt durch die Differenz:

$$F(x_1, y_1, z_1) - F(x_0, y_0, z_0).$$

Die Arbeit ist also, wenn wir wieder $F(x, y, z)$ als eine solche Function voraussetzen, die für jeden Punkt des Raumes nur Einen Werth hat, durch den Anfangs- und Endpunkt der Bewegung vollständig bestimmt, und daraus folgt, dass, wenn der bewegliche Punkt sich auf verschiedenen Wegen von dem ersten dieser beiden Punkte zum zweiten bewegt, die dabei von der Kraft gethane Arbeit immer dieselbe ist.

Wenn die drei Bedingungsgleichungen (11) nicht erfüllt sind, so lässt sich die Integration in der vorigen Allgemeinheit nicht ausführen. Sobald aber der Weg, auf dem die Bewegung stattfindet, bekannt ist, so wird dadurch die Integration möglich. Wenn in diesem Falle zwei Punkte als Anfangs- und Endpunkt der Bewegung gegeben sind, und man sich zwischen diesen Punkten verschiedene Curven gezogen denkt, in welchen der Punkt p sich bewegen soll, so erhält man für jeden dieser Wege einen bestimmten Werth der Arbeit, aber die den verschiedenen Wegen entsprechenden Arbeitswerthe brauchen nicht, wie im vorigen Falle, unter einander gleich zu sein, sondern sind im Allgemeinen verschieden.

§. 6. Das Ergal.

In solchen Fällen, wo die Arbeit sich einfach durch eine Function der Coordinaten darstellen lässt, spielt diese Function bei den Rechnungen eine wichtige Rolle. Hamilton hat ihr daher einen besonderen Namen, *force function*, gegeben, welcher im Deutschen als *Kraftfunction* oder *Kräftefunction* gebräuchlich geworden ist, und welcher sich auch auf den allgemeineren Fall anwenden lässt, wo statt Eines beweglichen Punktes eine beliebige Anzahl solcher Punkte gegeben und die Bedingung erfüllt ist, dass die Arbeit nur von den Lagen der Punkte abhängt. Bei der neueren, erweiterten Auffassung der Bedeutung der durch diese Function dargestellten Grösse hat es sich als zweckmässig herausgestellt, lieber für den *negativen* Werth der Function, oder, anders gesagt, für diejenige Grösse, deren *Abnahme* die geleistete Arbeit darstellt, einen besonderen Namen einzuführen, und Rankine hat dafür den Namen *potentielle Energie* vorgeschlagen. Dieser Name drückt zwar die Bedeutung der Grösse sehr treffend aus, ist aber etwas lang, und ich habe mir daher erlaubt, den Namen *Ergal* für dieselbe in Vorschlag zu bringen.

Unter den Fällen, in welchen die auf einen Punkt wirkende Kraft ein Ergal hat, ist besonders der hervorzuheben, wo die Kraft von Anziehungen oder Abstossungen herrührt, welche der bewegliche Punkt von festen Punkten erleidet, und deren Stärke nur von der Entfernung abhängt, oder, mit anderen Worten, wo die Kraft sich in *Centralkräfte* zerlegen lässt.

Nehmen wir zunächst nur Einen festen Punkt π mit den Coordinaten ξ, η, ζ als wirksam an, und bezeichnen seine Entfernung von dem beweglichen Punkte p mit ϱ, so dass zu setzen ist

$$\varrho = \sqrt{(\xi - x)^2 + (\eta - y)^2 + (\zeta - z^2)}, \tag{13}$$

und stellen wir die Kraft, welche π auf p ausübt, durch $\varphi'(\varrho)$ dar, wobei ein positiver Werth der Function Anziehung und ein negativer Abstossung bedeuten soll, so erhalten wir für die Componenten der Kraft die Ausdrücke:

$$X = \varphi'(\varrho)\frac{\xi - x}{\varrho}; \quad Y = \varphi'(\varrho)\frac{\eta - y}{\varrho}; \quad Z = \varphi'(\varrho)\frac{\zeta - z}{\varrho}.$$

Da ferner aus (13) folgt:

$$\frac{\partial \varrho}{\partial x} = -\frac{\xi - x}{\varrho},$$

so kommt:

$$X = -\varphi'(\varrho)\frac{\partial \varrho}{\partial x},$$

und entsprechend für die beiden anderen Coordinatenrichtungen. Führen wir nun die Function $\varphi(\varrho)$ ein mit der Bedeutung:

$$\varphi(\varrho) = \int \varphi'(\varrho)\,d\varrho, \tag{14}$$

so lässt sich die vorige Gleichung so schreiben:

$$X = -\frac{d\varphi(\varrho)}{d\varrho}\frac{\partial \varrho}{\partial x} = -\frac{\partial \varphi(\varrho)}{\partial x}, \tag{15}$$

und ebenso erhalten wir:

(15a) $$Y = -\frac{\partial\varphi(\varrho)}{\partial y}; \quad Z = -\frac{\partial\varphi(\varrho)}{\partial z}.$$

Hieraus folgt weiter:

$$X\,dx + Y\,dy + Z\,dz = -\left[\frac{\partial\varphi(\varrho)}{\partial x}\,dx + \frac{\partial\varphi(\varrho)}{\partial y}\,dy + \frac{\partial\varphi(\varrho)}{\partial z}\,dz\right].$$

Da nun in dem unter (13) gegebenen Ausdrucke von ϱ nur die Grössen x, y, z veränderlich sind, und daher auch $\varphi(\varrho)$ als eine Function dieser drei Grössen zu betrachten ist, so bildet die in der eckigen Klammer stehende Summe ein vollständiges Differential, und wir können somit schreiben:

(16) $$X\,dx + Y\,dy + Z\,dz = -d\varphi(\varrho).$$

Das Arbeitselement wird also durch das negative Differential von $\varphi(\varrho)$ dargestellt, woraus folgt, dass $\varphi(\varrho)$ für diesen Fall das Ergal ist.

Es möge nun weiter statt Eines festen Punktes eine beliebige Anzahl von festen Punkten $\pi, \pi_1, \pi_2 \ldots$ gegeben sein, welche sich vom Punkte p in den Entfernungen $\varrho, \varrho_1, \varrho_2 \ldots$ befinden, und auf ihn mit Kräften wirken, die durch $\varphi'(\varrho), \varphi_1'(\varrho_1), \varphi_2'(\varrho_2) \ldots$ dargestellt werden. Dann bilden wir aus diesen Functionen durch Integration, wie es in Gleichung (14) angedeutet ist, die Functionen $\varphi(\varrho), \varphi_1(\varrho_1), \varphi_2(\varrho_2) \ldots$, mit Hülfe deren wir, entsprechend der Gleichung (15), setzen können:

$$\begin{aligned} X &= -\frac{\partial\varphi(\varrho)}{\partial x} - \frac{\partial\varphi_1(\varrho_1)}{\partial x} - \frac{\partial\varphi_2(\varrho_2)}{\partial x} - \cdots \\ &= -\frac{\partial}{\partial x}\left[\varphi(\varrho) + \varphi_1(\varrho_1) + \varphi_2(\varrho_2) + \cdots\right], \end{aligned}$$

oder unter Anwendung des Summenzeichens:

(17) $$X = -\frac{\partial}{\partial x}\sum\varphi(\varrho),$$

und ebenso für die anderen Coordinatenrichtungen:

(17a) $$Y = -\frac{\partial}{\partial y}\sum\varphi(\varrho); \quad Z = -\frac{\partial}{\partial z}\sum\varphi(\varrho).$$

Daraus folgt dann weiter:

(18) $$X\,dx + Y\,dy + Z\,dz = -d\sum\varphi(\varrho),$$

und die Summe $\sum\varphi(\varrho)$ ist somit das Ergal.

§. 7. Erweiterung des Vorigen.

Im Vorigen wurde nur ein einzelner beweglicher Punkt betrachtet; wir wollen nun aber die Betrachtung dahin erweitern, dass wir ein System von beliebig vielen beweglichen Punkten annehmen, welche theils von Aussen her Kräfte erleiden, theils unter einander Kräfte ausüben.

Wenn dieses ganze System von Punkten eine unendlich kleine Bewegung macht, so wird von den auf einen einzelnen Punkt wirkenden Kräften, die wir uns in Eine Kraft zusammengesetzt denken können, eine Arbeit geleistet, welche durch den Ausdruck

$$Xdx + Ydy + Zdz$$

dargestellt wird, woraus folgt, dass die von allen in dem Systeme wirkenden Kräften geleistete Gesammtarbeit durch einen Ausdruck von der Form

$$\sum(Xdx + Ydy + Zdz)$$

dargestellt wird, worin die Summe sich auf alle beweglichen Punkte bezieht. Auch dieser complicirtere Ausdruck kann unter Umständen die entsprechende Eigenschaft haben, wie jener einfachere, dass er das vollständige Differential einer Function der Coordinaten aller beweglichen Punkte ist, in welchem Falle wir den negativen Werth dieser Function das Ergal des ganzen Systems nennen. Daraus folgt dann weiter, dass bei einer endlichen Bewegung die Gesammtarbeit einfach gleich der Differenz zwischen dem Anfangs- und Endwerthe des Ergals ist, und daher (unter der Voraussetzung, dass die betreffende Function, welche das Ergal darstellt, für jede Lage der Punkte nur einen Werth hat), durch die Anfangs- und Endlage der Punkte vollständig bestimmt ist, ohne dass man die Wege, auf welchen sie aus der einen Lage in die andere gelangt sind, zu kennen braucht.

Dieser Fall, welcher begreiflicher Weise eine grosse Erleichterung für die Bestimmung der Arbeit darbietet, tritt z. B. ein, wenn alle in dem Systeme wirkenden Kräfte Centralkräfte sind, welche die beweglichen Punkte entweder von festen Punkten erleiden oder unter einander ausüben.

Was die von festen Punkten ausgehenden Centralkräfte anbetrifft, so haben wir für einen einzelnen beweglichen Punkt den Beweis schon geführt, und dieser Beweis ist auch für die Bewegung des ganzen Systemes von Punkten ausreichend, da die bei der Bewegung mehrerer Punkte geleistete Arbeit einfach gleich der Summe der Arbeitsgrössen ist, welche bei den Bewegungen der einzelnen Punkte geleistet werden. Demnach können wir den auf die Wirkung der festen Punkte bezüglichen Theil des Ergals ebenso, wie früher, durch $\sum \varphi(\varrho)$ darstellen, wenn wir nur dem Summenzeichen die erweiterte Bedeutung beilegen, dass es nicht bloss so viele Glieder umfasst, als feste Punkte vorhanden sind, sondern so viele Glieder, als es Combinationen aus je einem festen und einem beweglichen Punkte giebt.

Was ferner die Kräfte anbetrifft, welche die beweglichen Punkte unter einander ausüben, so wollen wir zunächst nur zwei Punkte p und p_1 mit den Coordinaten x, y, z und x_1, y_1, z_1 betrachten. Indem wir den Abstand der beiden Punkte r nennen, haben wir zu setzen:

$$r = \sqrt{(x_1 - x)^2 + (y_1 - y)^2 + (z_1 - z)^2}, \tag{19}$$

und die Kraft, welche die Punkte auf einander ausüben, wollen wir durch $f'(r)$ bezeichnen, wobei wieder ein positiver Werth Anziehung und ein negativer Werth Abstossung bedeuten soll. Dann sind die Componenten der Kraft, welche der Punkt p durch diese gegenseitige Wirkung erleidet:

$$f'(r)\frac{x_1 - x}{r}; \quad f'(r)\frac{y_1 - y}{r}; \quad f'(r)\frac{z_1 - z}{r},$$

und die Componenten der entgegengesetzten Kraft, welche der Punkt p_1 erleidet:

$$f'(r)\frac{x - x_1}{r}; \quad f'(r)\frac{y - y_1}{r}; \quad f'(r)\frac{z - z_1}{r}.$$

Da nun nach (19) zu setzen ist:

$$\frac{\partial r}{\partial x} = -\frac{x_1 - x}{r}; \quad \frac{\partial r}{\partial x_1} = -\frac{x - x_1}{r},$$

so kann man die beiden in die x-Richtung fallenden Kraftcomponenten auch so schreiben:

$$-f'(r)\frac{\partial r}{\partial x}; \quad -f'(r)\frac{\partial r}{\partial x_1},$$

und wenn man die Function $f(r)$ mit der Bedeutung:

$$f(r) = \int f'(r)\,dr \tag{20}$$

einführt, so gehen die vorigen Ausdrücke über in:

$$-\frac{\partial f(r)}{\partial x}; \quad -\frac{\partial f(r)}{\partial x_1}.$$

Ebenso erhält man für die y-Richtung die Componenten:

$$-\frac{\partial f(r)}{\partial y}; \quad -\frac{\partial f(r)}{d y_1},$$

und für die z-Richtung die Componenten:

$$-\frac{\partial f(r)}{\partial z}; \quad -\frac{\partial f(r)}{\partial z_1}.$$

Wenn wir nun von der Arbeit, welche bei der unendlich kleinen Bewegung der beiden Punkte gethan wird, nur den Theil bestimmen wollen, welcher sich auf die beiden aus ihrer gegenseitigen Einwirkung entstehenden entgegengesetzten Kräfte bezieht, so wird dieser durch folgenden Ausdruck dargestellt:

$$-\left[\frac{\partial f(r)}{\partial x} dx + \frac{\partial f(r)}{\partial y} dy + \frac{\partial f(r)}{\partial z} dz + \frac{\partial f(r)}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial f(r)}{\partial y_1} dy_1 + \frac{\partial f(r)}{\partial z_1} dz_1\right].$$

Da nun r nur von den sechs Grössen x, y, z, x_1, y_1, z_1 abhängt, und daher auch $f(r)$ als Function dieser sechs Grössen anzusehen ist, so ist die in der eckigen Klammer stehende Summe ein vollständiges Differential, und die zu bestimmende, auf die gegenseitige Einwirkung der beiden Punkte bezügliche Arbeit wird daher einfach durch

$$-\, df(r)$$

dargestellt.

In derselben Weise lässt sich für jedes Paar von zwei Punkten die auf ihre gegenseitige Einwirkung bezügliche Arbeit ausdrücken, und die Gesammtarbeit aller Kräfte, welche die Punkte unter einander ausüben, hat daher folgende algebraische Summe:

$$-\, df(r) - df_1(r_1) - df_2(r_2) - \cdots,$$

als Ausdruck, wofür man schreiben kann:

$$-\, d[f(r) + f_1(r_1) + f_2(r_2) + \cdots\cdots]$$

oder unter Anwendung des Summenzeichens:

$$-\, d\sum f(r),$$

worin die Summe so viele Glieder umfassen soll, wie Combinationen der beweglichen Punkte zu je zweien vorkommen. Diese Summe $\sum f(r)$ ist daher der auf die gegenseitigen Einwirkungen aller beweglichen Punkte bezügliche Theil des Ergals.

Fassen wir nun endlich beide Arten von Kräften zusammen, so erhalten wir für die gesammte Arbeit, welche bei der unendlich kleinen Bewegung des Systemes von Punkten geleistet wird, die Gleichung:

$$
(21)\quad \sum (X dx + Y dy + Z dz) = -\, d\sum \varphi(\varrho) - d\sum f(r)
$$
$$
= -\, d\left[\sum \varphi(\varrho) + \sum f(r)\right],
$$

woraus folgt, dass die Grösse

$$
\sum \varphi(\varrho) + \sum f(r)
$$

das Ergal sämmtlicher in dem System wirkender Kräfte ist.

Die der vorstehenden Entwickelung zu Grunde liegende Annahme, dass nur Centralkräfte wirken, bildet freilich unter allen mathematisch möglichen Annahmen über die Kräfte nur einen sehr speciellen Fall, aber dieser Fall ist insofern von besonderer Wichtigkeit, als wahrscheinlich alle in der Natur vorkommenden von der Bewegung unabhängigen Kräfte sich in Centralkräfte zerlegen lassen.

§. 8. Beziehung zwischen Arbeit und lebendiger Kraft.

Im Vorigen wurden nur die Kräfte, welche auf die Punkte wirken, und die Lagenänderungen der Punkte betrachtet; die Massen der Punkte aber und ihre Geschwindigkeiten blieben unberücksichtigt. Wir wollen nun auch diese in Betracht ziehen.

Für einen frei beweglichen Punkt von der Masse m gelten bekanntlich folgende Bewegungsgleichungen:

$$
(22)\qquad m\frac{d^2x}{dt^2} = X;\quad m\frac{d^2y}{dt^2} = Y;\quad m\frac{d^2z}{dt^2} = Z.
$$

Indem wir diese Gleichungen der Reihe nach mit $\frac{dx}{dt}dt$, $\frac{dy}{dt}dt$ und $\frac{dz}{dt}dt$ multipliciren und dann addiren, erhalten wir:

$$
(23)\qquad m\left(\frac{dx}{dt}\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{dy}{dt}\frac{d^2y}{dt^2} + \frac{dz}{dt}\frac{d^2z}{dt^2}\right)dt = \left(X\frac{dx}{dt} + Y\frac{dy}{dt}\right.
$$
$$
\left. + Z\frac{dz}{dt}\right)dt.
$$

Die linke Seite dieser Gleichung lässt sich umformen in:

$$
\frac{m}{2}\frac{d}{dt}\left[\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dy}{dt}\right)^2 + \left(\frac{dz}{dt}\right)^2\right]dt,
$$

oder, wenn die Geschwindigkeit des Punktes mit v bezeichnet wird, in:

$$\frac{m}{2}\frac{d(v^2)}{dt}dt = \frac{d\left(\frac{m}{2}v^2\right)}{dt}dt = d\left(\frac{m}{2}v^2\right),$$

und die Gleichung lautet somit:

$$d\left(\frac{m}{2}v^2\right) = \left(X\frac{dx}{dt} + Y\frac{dy}{dt} + Z\frac{dz}{dt}\right)dt. \tag{24}$$

Ist statt Eines einzelnen frei beweglichen Punktes ein ganzes System von frei beweglichen Punkten gegeben, so gilt dieselbe Gleichung für jeden Punkt, und wir können durch Summation sofort folgende Gleichung bilden:

$$d\sum\frac{m}{2}v^2 = \sum\left(X\frac{dx}{dt} + Y\frac{dy}{dt} + Z\frac{dz}{dt}\right)dt. \tag{25}$$

Die Grösse $\sum\frac{m}{2}v^2$ ist die ganze lebendige Kraft des Systemes von Punkten. Führen wir für diese ein vereinfachtes Zeichen ein, indem wir setzen:

$$T = \sum\frac{m}{2}v^2, \tag{26}$$

so lautet die Gleichung:

$$dT = \sum\left(X\frac{dx}{dt} + Y\frac{dy}{dt} + Z\frac{dz}{dt}\right)dt. \tag{27}$$

Der Ausdruck an der rechten Seite der Gleichung bedeutet die während der Zeit dt gethane Arbeit.

Durch Integration dieser Gleichung von irgend einer Anfangszeit t_0 bis zur Zeit t erhalten wir, wenn wir unter T_0 die lebendige Kraft zur Zeit t_0 verstehen:

$$T - T_0 = \int_{t_0}^{t}\sum\left(X\frac{dx}{dt} + Y\frac{dy}{dt} + Z\frac{dz}{dt}\right)dt. \tag{28}$$

Die Bedeutung dieser Gleichung lässt sich in folgendem Satze aussprechen: *Die während irgend einer Zeit in dem Systeme stattfindende Zunahme der lebendigen Kraft ist gleich der während derselben Zeit von den wirksamen Kräften gethanen Arbeit.* Dabei gilt natürlich eine Abnahme der lebendigen Kraft als negative Zunahme.

Bei der Ableitung dieses Satzes wurde angenommen, dass alle Punkte frei beweglich seien. Es kann aber auch vorkommen, dass die Punkte in Bezug auf ihre Bewegungen gewissen Beschränkungen unterworfen sind. Die Punkte können unter einander irgendwie in Verbindung stehen, so dass durch die Bewegung Eines Punktes auch die Bewegungen anderer Punkte theilweise mit bestimmt werden, oder es können Beschränkungen von Aussen her gegeben sein, wie z. B., wenn einer der Punkte gezwungen ist, in einer gegebenen festen Fläche oder in einer festen Curve zu bleiben, wodurch dann natürlich auch diejenigen Punkte, welche etwa mit ihm in Verbindung stehen, in ihrer Bewegung beschränkt werden.

Wenn diese beschränkenden Bedingungen sich durch Gleichungen ausdrücken lassen, welche nur die Coordinaten der Punkte enthalten, so lässt sich durch Betrachtungen, auf die wir hier nicht näher eingehen wollen, nachweisen, dass die Widerstandskräfte, welche in diesen Bedingungen *implicite* enthalten sind, bei der Bewegung der Punkte keine Arbeit leisten, woraus folgt, dass der obige Satz, welcher die Beziehung zwischen der lebendigen Kraft und der Arbeit ausdrückt, bei der beschränkten Bewegung ebenso gilt, wie bei der freien.

Man pflegt diesen Satz *den Satz von der Aequivalenz von lebendiger Kraft und Arbeit* zu nennen.

§. 9. Die Energie.

In der Gleichung (28) ist die in der Zeit von t_0 bis t gethane Arbeit durch folgendes Integral ausgedrückt:

$$\int_{t_0}^{t} \sum \left(X\frac{dx}{dt} + Y\frac{dy}{dt} + Z\frac{dz}{dt} \right) dt.$$

Hierin ist die Zeit t als einzige unabhängige Veränderliche betrachtet, und die Coordinaten der Punkte und die Kraftcomponenten sind als Functionen der Zeit angesehen. Wenn diese Functionen bekannt sind, wozu erforderlich ist, dass man den ganzen Verlauf der Bewegungen aller Punkte kennt, so ist die Integration immer ausführbar, und die Arbeit lässt sich somit ebenfalls als Function der Zeit bestimmen.

Es giebt aber, wie wir oben gesehen haben, auch solche Fälle, wo es nicht nöthig ist, alle Grössen durch Eine Veränderliche auszudrücken, sondern die Integration auch ausführbar ist, wenn der Differentialausdruck in der Form

$$\sum (X dx + Y dy + Z dz)$$

geschrieben wird, und darin die Coordinaten als unabhängige Veränderliche betrachtet werden. Dazu muss der vorstehende Ausdruck das vollständige Differential einer Function der Coordinaten sein, oder, mit anderen Worten, die in dem Systeme wirkenden Kräfte müssen ein Ergal haben. Wir wollen das Ergal, welches der negative Werth jener Function ist, jetzt mit einem einfachen Buchstaben bezeichnen. Dazu wählt man in der Mechanik gewöhnlich den Buchstaben U; da es aber in der mechanischen Wärmetheorie Brauch geworden ist, diesen Buchstaben für eine andere Grösse, von der gleich weiter unten die Rede sein wird, anzuwenden, so wollen wir das Ergal mit J bezeichnen. Dann ist zu setzen:

(29) $$\sum(X dx + Y dy + Z dz) = - dJ,$$

und daher, wenn J_0 den Werth des Ergals zur Zeit t_0 darstellt:

(30) $$\int_{t_0}^{t} \sum(X dx + Y dy + Z dz) = J_0 - J,$$

wodurch ausgedrückt wird, dass die Arbeit gleich der Abnahme des Ergals ist.

Setzen wir die Differenz $J_0 - J$ für das in der Gleichung (28) befindliche Integral ein, so kommt:

$$T - T_0 = J_0 - J,$$

oder umgeschrieben:

(31) $$T + J = T_0 + J_0.$$

Hieraus ergiebt sich folgender Satz: *die Summe aus lebendiger Kraft und Ergal bleibt während der Bewegung constant.*

Die Summe aus lebendiger Kraft und Ergal, welche wir mit einem einfachen Buchstaben bezeichnen wollen, indem wir setzen:

(32) $$U = T + J,$$

wird die *Energie* des Systemes genannt, so dass wir den Satz auch kürzer so aussprechen können: *die Energie bleibt während der Bewegung constant.*

Dieser Satz, welcher in neuerer Zeit eine viel allgemeinere Anwendung gefunden hat als früher, und gegenwärtig eine der wichtigsten Grundlagen der ganzen mathematischen Physik bildet, ist bekannt unter dem Namen *des Satzes von der Erhaltung der Energie.*

ABSCHNITT I.

Erster Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie
oder
Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit.

§. 1. Ausgangspunkt der Theorie.

Nachdem in früherer Zeit fast allgemein die Ansicht gegolten hatte, dass die Wärme ein besonderer Stoff sei, welcher in den Körpern in grösserer oder geringerer Menge vorhanden sei, und dadurch ihre höhere oder tiefere Temperatur bedinge, und welcher auch von den Körpern ausgesandt werde, und dann den leeren Raum und auch solche Räume, welche ponderable Masse enthalten, mit ungeheurer Geschwindigkeit durchfliege, und so die strahlende Wärme bilde, hat sich in neuerer Zeit die Ansicht Bahn gebrochen, dass die Wärme eine Bewegung sei. Dabei wird die in den Körpern befindliche Wärme, welche die Temperatur derselben bedingt, als eine Bewegung der ponderablen Atome betrachtet, an welcher auch der im Körper befindliche Aether theilnehmen kann, und die strahlende Wärme wird als eine schwingende Bewegung des Aethers angesehen.

Auf eine Auseinandersetzung der Thatsachen, Versuche und Schlussweisen, durch welche man zu dieser veränderten Ansicht geführt wurde, will ich hier nicht eingehen, weil dabei manches zur Sprache kommen müsste, was besser erst im Verlaufe des Buches an den geeigneten Stellen besprochen wird. Ich glaube, die Uebereinstimmung der aus der neuen Theorie abgeleiteten Resultate mit der Erfahrung wird am besten dazu dienen können, die Grundlagen der Theorie als richtig zu bestätigen.

Wir wollen also bei unserer Entwickelung von der Annahme ausgehen, dass die Wärme in einer Bewegung der kleinsten Körper- und Aethertheilchen bestehe, und dass die Quantität der Wärme das Maass der lebendigen Kraft dieser Bewegung sei. Dabei wollen wir über die Art der Bewegung gar keine besondere Voraussetzung machen, sondern nur den Satz von der Aequivalenz von lebendiger Kraft und Arbeit, welcher für jede Art von Bewegung gilt, auf die Wärme anwenden und den dadurch entstehenden Satz als ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie hinstellen.

§. 2. Positiver und negativer Sinn der mechanischen Arbeit.

Im §. 1 der Einleitung wurde bei der Bewegung eines Punktes die mechanische Arbeit definirt als *das Product aus dem Wege und der in die Richtung des Weges fallenden Componente der auf den Punkt wirkenden Kraft.* Danach wird die Arbeit positiv, wenn die Kraftcomponente in der Geraden, in welcher der Weg liegt, nach derselben Seite fällt, wie der Weg, und negativ, wenn sie nach der entgegengesetzten Seite fällt. Bei dieser Bestimmung des positiven Sinnes der mechanischen Arbeit lautet der Satz von der Aequivalenz von lebendiger Kraft und Arbeit: *die Zunahme der lebendigen Kraft ist gleich der geleisteten Arbeit, oder gleich der Zunahme der Arbeit.*

Man kann die Sache aber auch von einem anderen Gesichtspunkte aus betrachten.

Wenn ein materieller Punkt eine Bewegung angenommen hat, so kann er diese, wegen seines Beharrungsvermögens, auch dann fortsetzen, wenn die auf ihn wirkende Kraft eine der Bewegung entgegengesetzte Richtung hat, wobei freilich seine Geschwindigkeit und somit auch seine lebendige Kraft allmälig abnimmt. Ein unter dem Einflusse der Schwere stehender materieller Punkt z. B., wenn er einen Stoss nach Oben erhalten hat, kann sich der Schwere entgegen bewegen, wobei die durch den Stoss erhaltene Geschwindigkeit allmälig geringer wird. In einem solchen Falle ist die Arbeit, wenn sie als eine von der Kraft gethane Arbeit betrachtet wird, negativ. Man kann aber auch die Arbeit in der Weise betrachten, dass man in solchen Fällen, wo durch die vorhandene Bewegung, vermittelst des Beharrungsvermögens, eine Kraft überwunden wird, die Arbeit als positiv rechnet, dagegen in solchen Fällen, wo der Punkt der Kraft nachgiebt und sich im Sinne der Kraft bewegt, die Arbeit als negativ rechnet. Unter Anwendung einer im §. 1 der Einleitung angeführten Ausdrucksweise, bei welcher der auf die beiden entgegengesetzten Richtungen der Kraftcomponente bezügliche Unterschied durch das Verbum ausgedrückt wird, lässt sich das Vorige noch einfacher so aussprechen: *man kann festsetzen, dass nicht die von einer Kraft gethane, sondern die von einer Kraft erlittene Arbeit als positiv gerechnet werden soll.*

Bei dieser Bestimmungsweise der Arbeit lautet der Satz von der Aequivalenz von lebendiger Kraft und Arbeit folgendermaassen: *die Abnahme der lebendigen Kraft ist gleich Zunahme der Arbeit* oder: *die Summe aus lebendiger Kraft und Arbeit ist constant*. Diese letzte Form des Satzes ist für das Folgende sehr bequem.

Bei solchen Kräften, welche ein Ergal haben, wurde in §. 6 der Einleitung die Bedeutung dieser Grösse so definirt, dass gesagt werden konnte: die Arbeit ist gleich der *Abnahme* des Ergals. Unter Anwendung der vorher besprochenen Bestimmungsweise der Arbeit muss statt dessen gesagt werden: die Arbeit ist gleich der *Zunahme* des Ergals, und es kann daher, wenn die im Ergal vorkommende additive Constante in geeigneter Weise bestimmt wird, das Ergal einfach als Ausdruck der Arbeit betrachtet werden.

§. 3. Ausdruck des ersten Hauptsatzes.

Nachdem wir den positiven Sinn der Arbeit in der vorstehenden Weise festgesetzt haben, können wir den aus dem Satze von der Aequivalenz von lebendiger Kraft und Arbeit abzuleitenden ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, welcher *der Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit* genannt wird, folgendermaassen aussprechen:

In allen Fällen, wo durch Wärme Arbeit entsteht, wird eine der erzeugten Arbeit proportionale Wärmemenge verbraucht, und umgekehrt kann durch Verbrauch einer ebenso grossen Arbeit dieselbe Wärmemenge erzeugt werden.

Wenn Wärme verbraucht wird und dafür Arbeit entsteht, so kann man sagen, die Wärme habe sich in Arbeit verwandelt, und umgekehrt, wenn Arbeit verbraucht wird, und dafür Wärme entsteht, kann man sagen, es habe sich Arbeit in Wärme verwandelt.

Unter Anwendung dieser Ausdrucksweise nimmt der vorige Satz folgende Form an:

Es lässt sich Arbeit in Wärme und umgekehrt Wärme in Arbeit verwandeln, wobei stets die Grösse der einen der der anderen proportional ist.

Dieser Satz ist durch manche schon früher bekannte Erscheinungen und in neuerer Zeit durch so viele und verschiedenartige Versuche bestätigt, dass man ihn, auch abgesehen von dem Umstande, dass er einen speciellen Fall jenes mechanischen Satzes bildet, als einen aus Erfahrungen und Beobachtungen abgeleiteten Satz annehmen kann.

§. 4. Verhältnisszahl zwischen Wärme und Arbeit.

Während der mechanische Satz aussagt, dass die Veränderung der lebendigen Kraft und die ihr entsprechende Arbeit unter einander *gleich* seien, ist in dem Satze, welcher die Beziehung zwischen Wärme und Arbeit ausdrückt, nur von *Proportionalität* die Rede. Das hat seinen Grund darin, dass die Wärme nicht nach demselben Maasse gemessen wird, wie die Arbeit. Die Arbeit wird nach der früher angeführten mechanischen Einheit, dem *Kilogrammeter*, gemessen; für die Wärme dagegen wird eine nur nach der Bequemlichkeit der Messung gewählte Einheit angewandt, nämlich *diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 1 kg Wasser von* 0^0 *auf* 1^0 *C. zu erwärmen.*

Hiernach kann natürlich zwischen Wärme und Arbeit nur Proportionalität stattfinden, und die Verhältnisszahl muss besonders bestimmt werden.

Wenn diese Verhältnisszahl so gewählt wird, dass sie die Arbeit angiebt, welche einer Wärmeeinheit entspricht, so nennt man sie das *mechanische Aequivalent der Wärme;* wird sie dagegen so gewählt, dass sie die Wärmemenge angiebt, welche einer Arbeitseinheit entspricht, so nennt man sie das *calorische Aequivalent der Arbeit.* Wir wollen das mechanische Aequivalent der Wärme mit E, und demgemäss das calorische Aequivalent der Arbeit mit $\frac{1}{E}$ bezeichnen.

Die Bestimmung der Verhältnisszahl ist auf verschiedene Weisen ausgeführt. Theils hat man sie durch Schlüsse aus schon vorhandenen Daten abzuleiten gesucht, was zuerst von Mayer nach richtigen Principien in einer weiter unten zu erwähnenden Weise geschehen ist, wobei freilich wegen der Unvollkommenheit der damals vorhandenen Data das Resultat etwas ungenau wurde, theils hat man sie durch besonders für diesen Zweck angestellte Experimente zu bestimmen gesucht. Vorzugsweise ist dem ausgezeichneten englischen Physiker Joule das Verdienst zuzuschreiben, mit grösster Umsicht und Sorgfalt dieses Verhältniss festgestellt zu haben. Einige seiner Versuche, sowie auch spätere von Anderen ausgeführte Bestimmungen werden besser erst nach den betreffenden theoretischen Entwickelungen Platz finden, und ich will mich hier darauf beschränken, diejenigen der Joule'schen Versuche anzuführen, welche am leichtesten verständlich und deren Resultate zugleich am zuverlässigsten sind.

Joule hat nämlich die Wärme, welche durch Reibung erzeugt wird, unter verschiedenen Umständen gemessen und mit der zur Hervorbringung der Reibung verwandten Arbeit, welche er durch herabsinkende Gewichte geschehen liess, verglichen. Diese Versuche sind ihrer Wichtigkeit wegen schon sehr häufig in verschiedenen Lehrbüchern beschrieben und neuerlich sind auch die Abhandlungen von Joule gesammelt in deutscher Uebersetzung von Spengel erschienen. Es wird daher nicht nöthig sein, auch hier eine Beschreibung der Versuche zu geben, sondern es wird genügen, die Resultate anzuführen, was am besten nach der im Jahre 1850 in den Phil. Trans. veröffentlichten Abhandlung geschehen kann.

In einer ersten, sehr ausgedehnten Versuchsreihe wurde Wasser mit Hülfe eines gedrehten Schaufelapparates in einem Gefässe gerührt, welches so eingerichtet war, dass nicht die ganze Wassermasse in gleichmässige Rotation kommen konnte, sondern dass das Wasser, nachdem es in Bewegung gesetzt war, immer wieder durch feststehende Schirme in seiner Bewegung gehemmt wurde, wodurch vielfache Wirbel entstehen mussten, welche eine bedeutende Reibung verursachten. Das in englischen Maassen ausgedrückte Resultat ist, dass zur Hervorbringung der Wärmemenge, welche ein englisches Pfund Wasser um einen Grad Fahrenheit erwärmen kann, eine Arbeit von 772,695 engl. Fusspfund gehört.

In zwei anderen Versuchsreihen wurde in ähnlicher Weise Quecksilber gerührt, und das Resultat war 774,083 Fusspfund.

Endlich wurden in zwei Versuchsreihen Gusseisenstücke an einander gerieben, welche sich unter Quecksilber befanden und an dieses die erzeugte Wärme abgaben. Das Resultat war 774,987 Fusspfund.

Unter allen seinen Resultaten betrachtete Joule das beim Wasser gefundene als das genaueste, und, indem er es wegen des Tones, der beim Rühren erzeugt wurde, noch ein Wenig reduciren zu dürfen glaubt, giebt er schliesslich

772 Fusspfund

als den wahrscheinlichsten Werth an.

Rechnet man diese Zahl in die entsprechende auf französische Maasse bezügliche Zahl um, so erhält man das Resultat, *dass zur Erzeugung der Wärmemenge, welche ein Kilogramm Wasser um einen Grad Celsius erwärmen kann, eine Arbeit von* 423,55 *Kilogrammeter gehört.*

Diese Zahl scheint unter den bisher bestimmten das meiste Vertrauen zu verdienen, und wir wollen sie daher im Folgenden für das mechanische Aequivalent der Wärme anwenden, und demgemäss setzen:

$$E = 423{,}55. \tag{1}$$

Bei den meisten Rechnungen wird es unbedenklich erscheinen, statt der mit Decimalstellen versehenen Zahl die runde Zahl 424 anzuwenden.

§. 5. Mechanische Einheit der Wärme.

Seit der Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit aufgestellt ist, in Folge dessen diese beiden sich gegenseitig ersetzen können, kommt man oft in die Lage, Grössen bilden zu müssen, welche Wärme und Arbeit als Summanden enthalten. Da nun aber Wärme und Arbeit nach verschiedenen Maassen gemessen werden, so kann man in einem solchen Falle nicht einfach sagen, die Grösse sei die Summe der Wärme und der Arbeit, sondern man muss entweder sagen: *die Summe der Wärme und des Wärmewerthes der Arbeit*, oder: *die Summe der Arbeit und des Arbeitswerthes der Wärme.*

Wegen dieser Unbequemlichkeit hat Rankine vorgeschlagen, für die Wärme eine andere Einheit einzuführen, nämlich diejenige Wärmemenge, welche der Arbeitseinheit entspricht, auch als

Wärmeeinheit zu wählen. Man kann diese Wärmeeinheit einfach die *mechanische* nennen.

Der *allgemeinen* Einführung der mechanischen Wärmeeinheit wird wohl der Umstand hinderlich sein, dass die bisher gebräuchliche Wärmeeinheit eine Grösse ist, welche mit den gewöhnlichen calorimetrischen Methoden, die meistens auf der Erwärmung von Wasser beruhen, innig zusammenhängt, so dass dabei nur geringe, auf sehr zuverlässige Messungen gestützte Reductionen nöthig sind, während die mechanische Wärmeeinheit ausserdem, dass sie dieselben Reductionen verlangt, noch das mechanische Aequivalent der Wärme als bekannt voraussetzt, eine Voraussetzung, die nur näherungsweise erfüllt ist. Indessen bei den theoretischen Entwickelungen der mechanischen Wärmetheorie, bei denen die Beziehung zwischen Arbeit und Wärme besonders oft vorkommt, gewährt das Verfahren, die Wärme in mechanischen Einheiten auszudrücken, so wesentliche Vereinfachungen, dass ich geglaubt habe, die Bedenken, welche ich früher gegen dieses Verfahren hatte, bei der gegenwärtigen mehr zusammenhängenden Darstellung dieser Theorie fallen lassen zu dürfen. Es soll daher im Folgenden, wo das Gegentheil nicht ausdrücklich gesagt wird, immer vorausgesetzt werden, dass die Wärme nach mechanischen Einheiten gemessen sei.

Bei dieser Art der Messung nimmt der oben ausgesprochene erste Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie eine noch bestimmtere Form an, indem er nicht bloss aussagt, dass die Wärme und die ihr entsprechende Arbeit *proportional*, sondern dass sie *gleich* seien.

Will man später eine nach mechanischen Einheiten gemessene Wärmemenge wieder in gewöhnlichen Wärmeeinheiten ausdrücken, so braucht man dazu die auf die ersteren Einheiten bezügliche Zahl nur durch das mechanische Aequivalent der Wärme, also durch E, zu dividiren.

§. 6. Aufstellung der ersten Hauptgleichung.

Es sei irgend ein Körper gegeben und sein Zustand in Bezug auf Temperatur, Volumen etc. als bekannt vorausgesetzt. Wenn diesem Körper eine unendlich kleine Wärmemenge dQ mitgetheilt wird, so fragt es sich, welche Wirkung sie ausübt, und was aus ihr wird.

Sie kann einestheils dazu dienen, die im Körper wirklich vorhandene Wärme zu vermehren, anderentheils kann sie, wenn der Körper in Folge der Wärmeaufnahme eine Zustandsänderung erleidet, welche mit der Ueberwindung von Kräften verbunden ist, zu der dabei geschehenden Arbeit verbraucht werden. Wenn wir die im Körper vorhandene Wärme oder, wie wir kürzer sagen wollen, den *Wärmeinhalt* des Körpers mit H und die unendlich kleine Zunahme dieser Grösse mit dH bezeichnen, und für die unendlich kleine Arbeit das Zeichen dL wählen, so können wir folgende Gleichung bilden:

$$\text{(I.)} \qquad dQ = dH + dL.$$

Die Kräfte, um welche es sich bei der Arbeitsleistung handelt, lassen sich in zwei Classen theilen, erstens diejenigen, welche die Atome des Körpers unter einander ausüben, und welche daher in der Natur des Körpers selbst begründet sind, und zweitens die, welche von fremden Einflüssen, unter denen der Körper steht, herrühren. Nach diesen beiden Classen von Kräften, welche zu überwinden sind, habe ich die von der Wärme geleistete Arbeit in die *innere* und *äussere* Arbeit getheilt. Bezeichnen wir diese beiden Arbeitsgrössen mit dJ und dW, so ist zu setzen:

$$\text{(2)} \qquad dL = dJ + dW,$$

und die vorige Gleichung geht dadurch über in:

$$\text{(II.)} \qquad dQ = dH + dJ + dW.$$

§. 7. Verschiedenes Verhalten der Grössen J, W und H.

Die innere und äussere Arbeit stehen unter wesentlich verschiedenen Gesetzen.

Was zunächst die *innere* Arbeit anbetrifft, so ist leicht zu übersehen, dass, wenn ein Körper, von irgend einem Anfangszustande ausgehend, eine Reihe von Veränderungen durchmacht, und schliesslich wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurückkehrt, dann die dabei vorkommenden inneren Arbeitsgrössen sich gerade gegenseitig aufheben müssen. Bliebe nämlich noch eine gewisse positive oder negative innere Arbeit übrig, so müsste durch diese eine entgegengesetzte äussere Arbeit oder eine Aenderung der vorhandenen Wärmequantität bewirkt sein, und da man denselben Process beliebig oft wiederholen könnte, so würde man dadurch je nach dem Vorzeichen im einen Falle fortwährend Arbeit oder Wärme aus Nichts schaffen, und im anderen Falle fortwährend Arbeit oder Wärme verlieren, ohne ein Aequivalent dafür zu erhalten, was wohl beides allgemein als unmöglich anerkannt werden wird. Wenn somit bei jeder Rückkehr des Körpers in seinen Anfangszustand die innere Arbeit Null wird, so folgt daraus weiter, dass bei einer beliebigen Zustandsänderung des Körpers die innere Arbeit durch den Anfangs- und Endzustand vollkommen bestimmt ist, ohne dass man die Art und Weise, wie er aus dem einen in den anderen gelangte, zu kennen braucht. Denkt man sich nämlich, dass der Körper in verschiedenen Weisen aus dem einen in den anderen Zustand gebracht und immer in einer und derselben Weise wieder in den ersten Zustand zurückgebracht werde, so müssen bei den in verschiedenen Weisen vor sich gehenden ersten Aenderungen innere Arbeiten geleistet werden, welche sich alle mit einer und derselben bei der Rückänderung geleisteten inneren Arbeit aufheben, was nur möglich ist, wenn sie unter einander gleich sind.

Wir müssen demnach annehmen, dass die inneren Kräfte ein *Ergal* haben, welches eine Grösse ist, die durch den gerade stattfindenden Zustand des Körpers vollständig bestimmt wird, ohne dass man zu wissen braucht, wie er in diesen Zustand gelangt ist. Dann wird die innere Arbeit durch die Zunahme des Ergals, welches wir mit J bezeichnen wollen, dargestellt, und für eine unendlich kleine Veränderung des Körpers bildet das Differential des Ergals dJ den Ausdruck der inneren Arbeit, was mit der in (2) und (II.) angewandten Bezeichnung übereinstimmt.

Betrachten wir nun die *äussere* Arbeit, so finden wir bei dieser ein ganz anderes Verhalten, als bei der inneren. Sie kann, wenn der Anfangs- und Endzustand des Körpers gegeben sind, doch noch sehr verschieden ausfallen.

Um dieses an einigen Beispielen zu zeigen, wählen wir als Körper zunächst ein Gas, dessen Zustand durch seine Temperatur t und sein Volumen v bestimmt wird, und bezeichnen die Anfangswerthe dieser Grössen mit t_1, v_1 und ihre Endwerthe mit t_2, v_2, wobei wir voraussetzen wollen, dass $t_2 > t_1$ und $v_2 > v_1$. Wenn nun die Aenderung in der Weise vor sich geht, dass das Gas bei der Temperatur t_1 sich von dem Volumen v_1 bis v_2 ausdehnt und dann bei dem Volumen v_2 von der Temperatur t_1 bis t_2 erwärmt wird, so besteht die äussere Arbeit darin, dass bei der Ausdehnung derjenige äussere Druck überwunden wird, welcher der Temperatur t_1 entspricht. Wenn dagegen die Aenderung in der Weise geschieht, dass das Gas zuerst bei dem Volumen v_1 von der Temperatur t_1 bis t_2 erwärmt wird, und dann bei der Temperatur t_2 sich von dem Volumen v_1 bis v_2 ausdehnt, so besteht die äussere Arbeit darin, dass bei der Ausdehnung derjenige Druck überwunden wird, welcher der Temperatur t_2 entspricht. Da der letztere Druck grösser ist, als der erstere, so wird im zweiten Falle eine grössere äussere Arbeit geleistet, als im ersten. Nimmt man endlich an, dass Ausdehnung und Erwärmung irgend wie in Absätzen wechseln oder auch nach irgend einem Gesetze gleichzeitig stattfinden, so erhält man immer andere Druckkräfte und somit eine unendliche Mannigfaltigkeit von Arbeitsgrössen bei demselben Anfangs- und Endzustande.

Ein anderes einfaches Beispiel ist folgendes. Es sei eine Quantität einer Flüssigkeit von der Temperatur t_1 gegeben, welche in gesättigten Dampf von der höheren Temperatur t_2 verwandelt werden soll. Diese Umänderung kann so geschehen, dass man die Flüssigkeit zuerst als solche bis t_2 erwärmt und dann bei dieser Temperatur verdampfen lässt, oder so, dass man die Flüssigkeit bei der Temperatur t_1 verdampfen lässt, und dann den Dampf bis t_2 erwärmt, und zugleich so zusammendrückt, dass er auch bei der Temperatur t_2 gesättigt ist, oder endlich so, dass man die Verdampfung bei irgend welchen mittleren Temperaturen stattfinden lässt. Die äussere Arbeit, welche sich wieder auf die Ueberwindung des äusseren Druckes bei der Volumenänderung bezieht, hat in allen diesen Fällen verschiedene Werthe.

Der vorstehend nur beispielsweise für zwei bestimmte Körper besprochene Unterschied in der Art der Veränderung lässt sich allgemein dadurch ausdrücken, dass man sagt: der Körper kann *auf verschiedenen Wegen* aus dem einen Zustande in den anderen übergehen.

Ausser diesem Unterschiede kann noch ein anderer vorkommen.

Wenn ein Körper bei einer Zustandsänderung einen äusseren Widerstand überwindet, so kann dieser entweder so gross sein, dass die volle Kraft des Körpers nur gerade zu seiner Ueberwindung ausreicht, oder er kann kleiner sein. Als Beispiel wollen wir wieder eine Quantität eines Gases betrachten, welches bei gegebener Temperatur und gegebenem Volumen eine gewisse Expansivkraft besitzt. Wenn dieses Gas sich ausdehnt, so muss der äussere Gegendruck, den es dabei zu überwinden hat, zwar, um überwunden zu werden, geringer sein, als die Expansivkraft des Gases, aber die Differenz zwischen beiden kann beliebig klein sein, und als Grenzfall können wir annehmen, dass beide gleich seien. Es können aber auch solche Fälle vorkommen, wo jene Differenz eine endliche, mehr oder weniger beträchtliche Grösse ist. Wenn z. B. das Gefäss, in welchem das Gas sich zu Anfang mit einer gewissen Expansivkraft befindet, plötzlich mit einem Raum, in welchem ein geringerer Druck herrscht, oder mit einem ganz leeren Gefässe in Verbindung gesetzt wird, so überwindet das Gas bei seiner Ausdehnung eine geringere äussere Gegenkraft, als es überwinden könnte, oder auch gar keine äussere Gegenkraft, und leistet daher eine geringere äussere Arbeit, als es leisten könnte, oder auch gar keine äussere Arbeit.

Im ersteren Falle, wo Druck und Gegendruck in jedem Augenblicke gleich sind, kann das Gas durch denselben Druck, den es bei der Ausdehnung überwunden hat, auch wieder zusammengedrückt werden. Wenn aber der überwundene Druck kleiner war, als die Expansivkraft, so kann das Gas durch diesen Druck nicht wieder zusammengedrückt werden. Man kann daher den Unterschied so aussprechen: im ersteren Falle findet die Ausdehnung in *umkehrbarer* Weise statt, und im letzteren in *nicht umkehrbarer* Weise.

Diese Art des Ausdruckes können wir auch auf andere Fälle, wo unter Ueberwindung irgend welcher Widerstände Zustandsänderungen vorkommen, anwenden, und können den zuletzt besprochenen, die äussere Arbeit beeinflussenden Unterschied allgemein folgendermaassen aussprechen. *Bei einer bestimmten Zustandsänderung kann die äussere Arbeit verschieden ausfallen, je nachdem die Zustandsänderung in umkehrbarer oder in nicht umkehrbarer Weise stattfindet.*

Neben den beiden auf die Arbeit bezüglichen Differentialen dJ und dW kommt an der rechten Seite der Gleichung (II.) noch ein drittes Differential vor, nämlich das Differential der im Körper wirklich vorhandenen Wärme oder seines Wärmeinhaltes H. Diese Grösse H hat offenbar auch die in Bezug auf J besprochene Eigenschaft, dass sie schon bestimmt ist, sobald der Zustand des Körpers gegeben ist, ohne dass man die Art, wie er in denselben gelangt ist, zu kennen braucht.

§. 8. Die Energie des Körpers.

Da die im Körper wirklich vorhandene Wärme und die innere Arbeit sich in der letztgenannten für die Behandlung sehr wichtigen Beziehung unter einander gleich verhalten, und da wir ferner, wegen unserer Unbekanntschaft mit den inneren Kräften der Körper, gewöhnlich nicht die einzelnen Werthe dieser beiden Grössen, sondern nur ihre Summe kennen, so habe ich schon in meiner ersten, 1850 erschienenen, auf die Wärme bezüglichen Abhandlung [1]) diese beiden Grössen unter Ein Zeichen zusammengefasst. Dasselbe wollen wir auch hier thun, indem wir setzen:

$$U = H + J, \tag{3}$$

wodurch die Gleichung (II.) übergeht in:

$$dQ = dU + dW. \tag{III.}$$

Die bei jener Gelegenheit von mir in die Wärmelehre eingeführte Function U ist seitdem auch von anderen Autoren, welche über die mechanische Wärmetheorie geschrieben haben, adoptirt, und da die Definition, welche ich von ihr gegeben hatte [2]), dass sie, wenn man von irgend einem Anfangszustande ausgeht, die hinzugekommene wirklich vorhandene Wärme und die zu innerer Arbeit verbrauchte Wärme umfasse, etwas lang ist, so sind von verschiedenen Seiten Vorschläge für kürzere Benennungen gemacht.

Thomson hat die Function in seiner Abhandlung von 1851 [3]) *the mechanical energy of a body in a given state* genannt, und Kirchhoff [4]) hat für sie den Namen *Wirkungsfunction* angewandt. Ferner hat Zeuner in seiner 1860 erschienenen Schrift „Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie" die mit dem calorischen Aequivalente der Arbeit multiplicirte Grösse U die *innere Wärme* des Körpers genannt.

In Bezug auf den letzten Namen habe ich schon im Jahre 1864 gelegentlich bemerkt [5]), dass er mir der Bedeutung der Grösse U nicht ganz zu entsprechen scheint, da nur ein Theil dieser Grösse wirklich im Körper vorhandene Wärme darstellt, während der übrige

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 79, S. 368 und Abhandlungensammlung, erste Abhandlung.

[2]) An den anderen Orten S. 385 und S. 33.

[3]) *Transact. of the Roy. Soc. of Edinburgh, Vol. XX, p. 475.*

[4]) Pogg. Ann. Bd. 103, S. 177.

[5]) Meine Abhandlungensammlung Bd. I, S. 281.

Theil sich auf Wärme bezieht, welche zu innerer Arbeit verbraucht ist, und folglich nicht mehr als Wärme existirt. In der 1866 erschienenen zweiten Auflage seines Buches hat Zeuner dann die Aenderung vorgenommen, dass er die Grösse U die *innere Arbeit* des Körpers genannt hat. Ich muss aber gestehen, dass ich diesem Namen ebenso wenig zustimmen kann, wie dem ersteren, indem er mir nach der anderen Seite hin zu beschränkt zu sein scheint.

Von den beiden anderen Namen scheint mir besonders das von Thomson gebrauchte Wort *energy* sehr passend zu sein, indem die Grösse, um die es sich hier handelt, ganz derjenigen entspricht, welche in der Mechanik mit diesem Worte bezeichnet wird. Ich habe mich daher dieser Benennungsweise angeschlossen, und werde auch im Folgenden die Grösse U die *Energie* des Körpers nennen.

In Bezug auf die vollständige Bestimmung des Ergals und der das Ergal enthaltenden Energie ist übrigens noch eine besondere Bemerkung zu machen. Da das Ergal die Arbeit darstellt, welche die inneren Kräfte leisten mussten, während der Körper aus einem als Ausgangspunkt gewählten Anfangszustande in seinen gegenwärtigen Zustand überging, so erhält man für den gegenwärtigen Zustand nur dann einen vollständig bestimmten Werth des Ergals, wenn jener Anfangszustand im Voraus und ein für alle Mal festgesetzt ist. Ist das Letztere nicht geschehen, so muss man sich zu der Function, welche das Ergal darstellt, noch eine willkürliche Constante hinzugefügt denken, welche sich auf den Anfangszustand bezieht. Dabei versteht es sich von selbst, dass es nicht immer nöthig ist, die Constante wirklich hinzuschreiben, sondern dass man sie sich in der Function, so lange diese durch ein allgemeines Symbol bezeichnet wird, mit einbegriffen denken kann. Ebenso muss man sich auch in dem Zeichen, welches die Energie darstellt, eine solche noch unbestimmte Constante mit einbegriffen denken.

§. 9. Gleichungen für endliche Zustandsänderungen und Kreisprocesse.

Denken wir uns die Gleichung (III.), welche sich auf eine unendlich kleine Veränderung bezieht, für irgend eine endliche Veränderung, oder auch für eine Reihe von auf einander folgenden endlichen Veränderungen integrirt, so lässt sich das Integral des einen Gliedes sofort angeben. Die Energie U ist nämlich, wie oben gesagt, nur von dem gerade stattfindenden Zustande des Körpers, und nicht von der Art, wie er in denselben gelangt ist, abhängig. Daraus folgt, dass, wenn man den Anfangs- und Endwerth von U mit U_1 und U_2 bezeichnet, man setzen kann:

$$\int dU = U_2 - U_1.$$

Demnach lässt sich die durch Integration von (III.) entstehende Gleichung so schreiben:

$$(4) \qquad \int dQ = U_2 - U_1 + \int dW,$$

oder, wenn wir die beiden in dieser Gleichung noch vorkommenden Integrale $\int dQ$ und $\int dW$, welche die während der Veränderung oder der Reihe von Veränderungen im Ganzen mitgetheilte Wärme und geleistete äussere Arbeit bedeuten, mit Q und W bezeichnen:

$$(4a) \qquad Q = U_2 - U_1 + W.$$

Als speciellen Fall wollen wir annehmen, der Körper erleide eine solche Reihe von Veränderungen, durch die er schliesslich wieder in seinen Anfangszustand zurückkommt. Eine solche Reihe von Veränderungen habe ich einen *Kreisprocess* genannt. Da in diesem Falle der Endzustand des Körpers derselbe ist, wie der Anfangszustand, so ist auch der Endwerth U_2 der Energie gleich dem Anfangswerthe U_1, und die Differenz $U_2 - U_1$ ist somit gleich Null. Demnach gehen die Gleichungen (4) und (4a) für einen Kreisprocess über in folgende:

$$(5) \qquad \int dQ = \int dW,$$

$$(5a) \qquad Q = W.$$

Bei einem Kreisprocesse ist also die dem Körper im Ganzen mitgetheilte Wärme (d. h. die algebraische Summe aller einzelnen im Verlaufe des Kreisprocesses mitgetheilten Wärmemengen, welche theils positiv, theils negativ sein können) einfach gleich der im Ganzen geleisteten äusseren Arbeit.

§. 10. Gesammtwärme, latente und specifische Wärme.

Früher, als man die Wärme noch für einen Stoff hielt, und annahm, dieser Stoff könne in zwei verschiedenen Zuständen vorkommen, welche man mit den Worten *frei* und *latent* bezeichnete, hatte man einen Begriff eingeführt, welchen man in den Rechnungen vielfach anwandte und die *Gesammtwärme* des Körpers nannte. Darunter verstand man diejenige Wärmemenge, welche ein Körper hat aufnehmen müssen, um aus einem gegebenen Anfangszustande in seinen gegenwärtigen Zustand zu gelangen, und welche nun, theils als freie, theils als latente Wärme, in ihm vorhanden sei. Man meinte dabei, diese Wärmemenge sei, wenn der Anfangszustand des Körpers als bekannt vorausgesetzt wird, durch seinen gegenwärtigen Zustand vollständig bestimmt, ohne dass die Art, wie er in diesen Zustand gelangt ist, dabei in Betracht komme.

Nachdem wir nun aber in Gleichung (4a) für die Wärmemenge Q, welche der Körper beim Uebergange aus dem Anfangszustande in den Endzustand aufgenommen hat, einen Ausdruck gewonnen haben, welcher die äussere Arbeit W enthält, müssen wir schliessen, dass von dieser Wärmemenge dasselbe gilt, wie von der äusseren Arbeit, nämlich dass sie nicht bloss vom Anfangs- und Endzustande des Körpers, sondern auch von der Art, wie er aus dem einen in den anderen gelangt ist, abhängt. Der Begriff der Gesammtwärme als einer nur vom gegenwärtigen Zustande des Körpers abhängigen Grösse ist also nach der neueren Wärmetheorie nicht mehr zulässig.

Das Verschwinden von Wärme bei gewissen Zustandsänderungen der Körper, z. B. beim Schmelzen und Verdampfen, erklärte man früher, wie schon oben angedeutet wurde, daraus, dass diese Wärme in einen besonderen Zustand übergehe, in welchem sie durch unser Gefühl und das Thermometer nicht wahrnehmbar sei, und in welchem man sie daher *latent* nannte. Diese Erklärungsweise habe ich ebenfalls bestritten, und habe die Behauptung aufgestellt, alle in einem Körper vorhandene Wärme sei fühlbar und durch das Thermometer erkennbar; die bei jenen Zustandsänderungen der Körper verschwundene Wärme existire gar nicht mehr als Wärme, sondern sei *zu Arbeit verbraucht*, und die bei den entgegengesetzten Zustandsänderungen (z. B. Gefrieren und Dampfniederschlag) wieder zum Vorschein kommende Wärme trete nicht aus einer Verborgenheit hervor, sondern sei *durch Arbeit neu erzeugt*. Demgemäss habe ich vorgeschlagen, statt des Ausdruckes *latente* Wärme unter Anwendung des Wortes *Werk*, welches mit *Arbeit* im Wesentlichen gleichbedeutend ist, den Ausdruck *Werkwärme* zu gebrauchen [1]).

[1]) Durch den vorgeschlagenen Namen *Werkwärme* ist natürlich nicht ausgeschlossen, dass man in den Fällen, in welchen die Werkwärme besonders häufig zur Sprache kommt, nämlich bei der Verdampfung und

Die Arbeit (oder das Werk), zu welcher die Wärme verbraucht wird, und durch welche bei der entgegengesetzten Veränderung Wärme erzeugt wird, kann von doppelter Art sein, nämlich *innere* und *äussere* Arbeit. Wenn z. B. eine Flüssigkeit verdampft, so muss dabei die Anziehung der Molecüle überwunden werden, und zugleich muss, da der Dampf einen grösseren Raum einnimmt, als die Flüssigkeit, der äussere Gegendruck überwunden werden. Diesen beiden Theilen der Arbeit (oder des Werkes) entsprechend kann man auch die gesammte Werkwärme in zwei Theile zerlegen, welche man die *innere Werkwärme* und die *äussere Werkwärme* nennen kann.

Diejenige Wärme, welche man einem Körper mittheilen muss, wenn man ihn ohne Aenderung seines Aggregatzustandes erwärmen will, betrachtete man früher gewöhnlich ganz als *freie* Wärme oder, besser gesagt, als im Körper *wirklich vorhanden* bleibende Wärme; indessen fällt auch von dieser Wärme ein grosser Theil in dieselbe Kategorie, wie die, welche man früher *latente Wärme* nannte, und für welche ich den Namen *Werkwärme* vorgeschlagen habe. Mit der Erwärmung eines Körpers ist nämlich der Regel nach auch eine Aenderung in der Anordnung seiner Molecüle verbunden, welche Aenderung gewöhnlich eine äusserlich wahrnehmbare Volumenveränderung des Körpers zur Folge hat, aber auch selbst in solchen Fällen, wo der Körper sein Volumen nicht ändert, stattfinden kann. Diese Anordnungsänderung erfordert eine gewisse Arbeit, welche theils innere, theils äussere sein kann, und zu dieser Arbeit (oder diesem Werke) wiederum wird Wärme verbraucht. Die dem Körper zugeführte Wärme dient also nur zum Theile zur Vermehrung der in ihm wirklich vorhandenen Wärme, und der übrige Theil dient als Werkwärme.

Aus diesem Verhalten habe ich z. B. die auffällig grosse specifische Wärme des flüssigen Wassers, welche viel grösser ist, als die des Eises und des Wasserdampfes, zu erklären gesucht [1]), indem ich angenommen habe, dass von der Wärmemenge, welche

---

beim Schmelzen, nach Belieben, sofern es der Bequemlichkeit wegen zweckmässig erscheint, eine Zusammenziehung in dem Ausdrucke machen kann, und z. B. statt *Werkwärme der Verdampfung*, so wie ich es in meinen Abhandlungen gethan habe, kurz *Verdampfungswärme*, und statt *Werkwärme des Schmelzens* kurz *Schmelzwärme* sagen kann.

[1]) Pogg. Ann. Bd. 79, S. 375 und Abhandlungensammlung Bd. I, S. 23.

das Wasser bei seiner Erwärmung von Aussen empfängt, ein grosser Theil zur Verringerung der Cohäsion verbraucht wird, und somit als Werkwärme dient.

Nach dem Vorstehenden wird es nöthig, neben den verschiedenen specifischen Wärmen, welche angeben, wie viel Wärme man einem Körper bei den verschiedenen Arten der Erwärmung mittheilen muss (wie z. B. die specifische Wärme eines festen oder flüssigen Körpers unter gewöhnlichem atmosphärischem Drucke und die specifische Wärme eines Gases bei constantem Volumen oder bei constantem Drucke), noch eine andere Grösse zu betrachten, welche angiebt, *um wieviel die in einer Gewichtseinheit eines Stoffes wirklich vorhandene Wärme bei der Erwärmung um einen Grad zunimmt.* Diese Grösse wollen wir die *wahre Wärmecapacität* des Körpers nennen.

Es würde sogar zweckmässig sein, das Wort *Wärmecapacität*, auch wenn nicht *wahre* hinzugefügt wird, nur auf die wirklich im Körper vorhandene Wärme zu beziehen, dagegen für die Wärmemenge, welche ihm zur Erwärmung unter irgend welchen gegebenen Umständen im Ganzen mitgetheilt werden muss, und welche auch Werkwärme in sich begreift, immer den Ausdruck *specifische Wärme* anzuwenden. Da man indessen bis jetzt das Wort *Wärmecapacität* als gleichbedeutend mit dem Ausdrucke *specifische Wärme* zu gebrauchen pflegt, so ist, um ihm jene vereinfachte Bedeutung zu geben, noch die Hinzufügung des Beiwortes *wahre* nöthig.

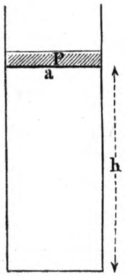
§. 11. Ausdruck der äusseren Arbeit für einen besonderen Fall.

In der Gleichung (III.) ist die äussere Arbeit allgemein durch dW bezeichnet. Dabei ist über die Art der äusseren Kräfte, welche auf den Körper wirken, und auf welche sich die äussere Arbeit bezieht, gar keine besondere Annahme gemacht.

Es ist aber zweckmässig, einen Fall speciell zu betrachten, welcher besonders oft vorkommt, und zu einem sehr einfachen Ausdrucke der äusseren Arbeit führt, nämlich den, wo die einzige äussere Kraft, welche auf den Körper wirkt, oder wenigstens die einzige, welche bei der Bestimmung der Arbeit Berücksichtigung verdient, ein auf die Oberfläche des Körpers wirkender Druck ist, und wo dieser Druck (wie es bei flüssigen und luftförmigen Körpern, wenn keine anderen fremden Kräfte mitwirken, immer stattfindet, und bei festen Körpern wenigstens stattfinden kann) an allen Punkten der Oberfläche gleich stark, und überall normal gegen die Oberfläche gerichtet ist. In diesem Falle braucht man zur Bestimmung der äusseren Arbeit nicht die Gestaltveränderungen des Körpers und seine Ausdehnung nach einzelnen verschiedenen Richtungen, sondern nur seine Volumenveränderung im Ganzen zu betrachten.

Als ein anschauliches Beispiel möge zunächst angenommen werden, der in Fig. 1 angedeutete, durch einen leicht beweglichen Stempel P abgeschlossene Cylinder enthalte einen ausdehnsamen Stoff, z. B. eine Quantität eines Gases, welcher unter einem Drucke stehe, der für die Flächeneinheit durch p bezeichnet werden soll. Der Querschnitt des Cylinders und demgemäss auch die Fläche des Stempels werde mit a bezeichnet. Dann wird der Druck, welcher auf dem Stempel lastet, und welcher bei der Hebung des Stempels überwunden werden muss, durch das Product pa dargestellt. Wenn nun der Stempel sich zuerst in solcher Höhe befindet, dass seine untere Fläche um die Strecke h vom Boden des Cylinders entfernt ist, und dann um die unendlich kleine Strecke dh gehoben wird, so bestimmt sich die dabei geleistete äussere Arbeit durch die Gleichung:

Fig. 1.



$$dW = padh.$$

Nun ist aber, wenn v das Volumen des eingeschlossenen Stoffes bedeutet, zu setzen:

$$v = ah,$$

und somit:

$$dv = adh,$$

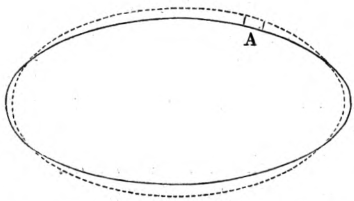
wodurch die obige Gleichung übergeht in:

$$(6) \qquad dW = pdv.$$

Dieselbe einfache Form nimmt das Differential der äusseren Arbeit auch für eine beliebige Gestalt des Körpers und eine beliebige Art der Ausdehnung an, wie man leicht durch folgende Betrachtung erkennen wird.

In Fig. 2 (a. f. S.) stelle die voll ausgezogene Linie die Oberfläche des Körpers in seinem ursprünglichen Zustande, und die punktirte Linie seine Oberfläche nach einer unendlich kleinen Veränderung seiner Gestalt und seines Volumens dar. Von der ersteren Oberfläche betrachten wir ein Element $d\omega$ beim Punkte A. Eine auf diesem Flächenelemente errichtete Normale schneide die zweite Fläche in einer Entfernung dn von der ersten, wobei dn als positiv gerechnet wird, wenn die betreffende Stelle der zweiten Oberfläche ausserhalb des von der ersten Oberfläche eingeschlossenen Raumes liegt, und als negativ, wenn sie innerhalb liegt. Denkt man sich nun auf dem ganzen Umfange des Flächenelementes $d\omega$ unendlich viele Normalen bis zur zweiten Fläche errichtet, so wird dadurch ein unendlich kleiner, angenähert prismatischer Raum abgegrenzt, welcher das Element $d\omega$ als Grundfläche und dn als Höhe hat, und dessen Volumen daher durch das Product $d\omega dn$ dargestellt wird. Dieses unendlich kleine Volumen bildet den dem Flächenelemente $d\omega$ entsprechenden Theil der Volumenzunahme des Körpers. Wenn wir den Ausdruck $d\omega dn$ über die ganze Oberfläche integriren, erhalten wir die ganze Volumenzunahme des Körpers, also die Grösse dv, und wir können somit, indem wir die Integration über die Oberfläche durch ein mit dem Index ω versehenes Integralzeichen andeuten, schreiben:

Fig. 2.



(7) $$dv = \int_\omega dn\,d\omega.$$

Bezeichnen wir ferner, wie oben, den Druck auf die Flächeneinheit der Oberfläche mit p, so ist der Druck auf das Flächenelement $d\omega$ gleich $p\,d\omega$. Demgemäss wird der Theil der äusseren Arbeit, welcher diesem Flächenelemente entspricht, und darin besteht, dass das Element unter dem Einflusse der äusseren Kraft $p\,d\omega$ um das Stück dn senkrecht verschoben wird, durch das Product $p\,d\omega\,dn$ ausgedrückt. Durch Integration dieses Ausdruckes über die ganze Oberfläche erhält man die ganze äussere Arbeit, nämlich:

$$dW = \int_\omega p\,dn\,d\omega.$$

Da p für die ganze Oberfläche gleich ist, so kann es aus dem Integralzeichen herausgenommen werden, so dass die Gleichung lautet:

$$d\,W = p \int\limits_{\omega} d\,n\,d\,\omega,$$

und unter Anwendung von (7) übergeht in:

$$d\,W = p\,d\,v,$$

welches dieselbe Gleichung ist, die schon unter (6) gegeben wurde.

In Folge dieser Gleichung können wir der Gleichung (III.) für den Fall, wo als äussere Kraft nur ein gleichmässiger und normaler Oberflächendruck wirkt, folgende Gestalt geben:

(IV.) $$d\,Q = d\,U + p\,d\,v.$$

Diese Gleichung, welche den gebräuchlichsten mathematischen Ausdruck des ersten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie bildet, wollen wir nun zunächst auf eine Körperclasse anwenden, welche sich durch die Einfachheit der Gesetze, unter denen sie steht, auszeichnet, und für welche daher auch die Gleichung eine besonders einfache Form annimmt, so dass die Rechnungen, zu denen sie Veranlassung giebt, sich leicht ausführen lassen.

ABSCHNITT II.

Behandlung der vollkommenen Gase.

§. 1. Gasförmiger Aggregatzustand.

Unter den Gesetzen, welche den gasförmigen Aggregatzustand charakterisiren, sind besonders das Mariotte'sche und das Gay-Lussac'sche Gesetz hervorzuheben, welche sich gemeinsam durch Eine Gleichung ausdrücken lassen. Es möge eine Gewichtseinheit eines Gases gegeben sein, welche bei der Temperatur des Gefrierpunktes unter irgend einem als Normaldruck angenommenen Drucke p_0 (z. B. dem Drucke einer Atmosphäre) das Volumen v_0 einnehme. Wenn dann bei der Temperatur t (nach Celsius-Graden gemessen) der Druck mit p und das Volumen mit v bezeichnet wird, so soll nach diesen Gesetzen die Gleichung:

$$(1) \qquad pv = p_0 v_0 (1 + \alpha t)$$

gelten, worin die Grösse α, welche man den Ausdehnungscoefficienten zu nennen pflegt, obwohl sie sich nicht bloss auf die Volumenänderung, sondern auch auf die Druckänderung bezieht, für alle Gase einen und denselben Werth haben soll.

Zwar hat in neuerer Zeit Regnault durch sehr sorgfältige Versuche nachgewiesen, dass diese Gesetze nicht in aller Strenge richtig sind, doch sind die Abweichungen für die von ihrem Condensationspunkte weit entfernten Gase sehr gering, und werden nur bei solchen Gasen bedeutender, die der Condensation nahe sind. Daraus ist zu schliessen, dass auch bei jedem einzelnen Gase die Genauigkeit, mit der es jenen Gesetzen folgt, von seiner Entfernung vom Condensationspunkte abhängt. Man kann sich daher, während die Genauigkeit für manche Gase schon im gewöhnlichen Zustande so gross ist, dass man sie bei den meisten Untersuchungen als vollkommen betrachten kann, für jedes Gas einen Grenzzustand denken, in dem die Genauigkeit wirklich vollkommen wird, und diesen ideellen Zustand wollen wir im Folgenden als erreicht annehmen und solche Gase, bei denen er vorausgesetzt wird, kurz *vollkommene* Gase nennen.

Da nun aber die Grösse α bei den wirklich vorhandenen Gasen nach Regnault's Bestimmungen nicht ganz gleich ist, und auch bei einem und demselben Gase unter verschiedenen Umständen etwas verschiedene Werthe hat, so fragt es sich, welchen Werth man dieser Grösse bei den vollkommenen Gasen, bei denen derartige Unterschiede nicht mehr vorkommen können, zuschreiben muss.

Jedenfalls müssen wir uns dabei an die Zahlen halten, welche für die vom Condensationspunkte am weitesten entfernten Gase gefunden sind. Bei der Untersuchungsweise, welche sich auf die Druckzunahme bei constantem Volumen bezog, hat Regnault für verschiedene permanente Gase folgende Zahlen gefunden:

Atmosphärische Luft . . .	0,003665
Wasserstoff	0,003667
Stickstoff	0,003668
Kohlenoxyd	0,003667.

Diese Zahlen zeigen so unbedeutende Differenzen, dass bei einer Auswahl unter ihnen wenig darauf ankommt, für welche man sich entscheidet; da aber mit der atmosphärischen Luft von Regnault die meisten Versuche angestellt sind, und auch Magnus durch seine Versuche zu einem ganz übereinstimmenden Resultate gelangt ist, so scheint es mir am angemessensten, die Zahl 0,003665 zu wählen.

Nun hat aber Regnault bei der anderen Untersuchungsweise, wobei der Druck constant blieb, und die Volumenzunahme beobachtet wurde, einen etwas anderen Werth von α für die atmosphärische Luft gefunden, nämlich 0,003670. Ferner hat er beobachtet, dass verdünnte Luft einen etwas kleineren und verdichtete Luft einen etwas grösseren Ausdehnungscoefficienten hat, als Luft von gewöhnlicher Dichtigkeit.

Dieser letztere Umstand hat einige Physiker zu dem Schlusse veranlasst, man müsse, weil die verdünnte Luft dem vollkommenen Gaszustande näher sei, als Luft von gewöhnlicher Dichtigkeit, für die vollkommenen Gase einen kleineren Werth als 0,003665 annehmen. Hiergegen ist aber einzuwenden, dass Regnault für Wasserstoff jene Abhängigkeit des Ausdehnungscoefficienten von der Dichtigkeit nicht beobachtet, sondern bei der einfachen und dreifachen Dichtigkeit fast genau denselben Werth erhalten hat, und dass er überhaupt gefunden hat, dass Wasserstoff sich in seinen Abweichungen vom Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze ganz anders und meistens sogar gerade entgegengesetzt verhält, wie atmosphärische Luft. Unter diesen Umständen scheint mir der obige aus dem Verhalten der atmosphärischen Luft gezogene Schluss etwas gewagt zu sein, denn man wird es gewiss als wahrscheinlich zugeben, dass der Wasserstoff dem vollkommenen Gaszustande mindestens eben so nahe ist, wie atmosphärische Luft, und demgemäss muss man bei den auf diesen Zustand bezüglichen Schlüssen das Verhalten des Wasserstoffs ebenso gut berücksichtigen, wie dasjenige der atmosphärischen Luft.

Ich glaube daher, dass es für so lange, als nicht durch neue Beobachtungsdata zuverlässigere Anhaltspunkte für weitere Schlüsse gewonnen sind, am zweckmässigsten ist, sich an die Zahl zu halten, welche unter dem Drucke von einer Atmosphäre für atmosphärische Luft und Wasserstoff sehr nahe übereinstimmend gefunden ist, und zu setzen:

$$\alpha = 0{,}003665 = \frac{1}{273}. \tag{2}$$

Wenn man den Bruch $\frac{1}{\alpha}$ durch a bezeichnet, so kann man der Gleichung (1) auch folgende Form geben:

$$pv = \frac{p_0 v_0}{a}(a + t). \tag{3}$$

Setzt man noch zur Abkürzung:

$$R = \frac{p_0 v_0}{a}, \tag{4}$$

$$T = a + t, \tag{5}$$

so kommt:

$$pv = RT. \tag{6}$$

Hierbei ist R eine Constante, welche von der Natur des Gases abhängt und seinem specifischen Gewichte umgekehrt proportional ist. T bedeutet die Temperatur, wenn sie nicht vom Gefrierpunkte aus, sondern von einem um a Grade tiefer liegenden Nullpunkte aus gezählt wird. Diese von $-a$ an gezählte Temperatur wollen wir die *absolute* Temperatur nennen, indem wir uns vorbehalten, diesen Namen an einer anderen Stelle näher zu motiviren. Unter Voraussetzung des in (2) angenommenen Werthes von α erhalten wir:

$$(7) \qquad \begin{cases} a = \dfrac{1}{\alpha} = 273 \\ T = 273 + t. \end{cases}$$

§. 2. Nebenannahme in Bezug auf gasförmige Körper.

Gay-Lussac hat den Versuch gemacht, dass er ein mit Luft gefülltes Gefäss mit einem gleich grossen luftleeren in Verbindung setzte, so dass die eine Hälfte der Luft in dieses überströmte. Indem er dann die Temperatur der beiden Hälften maass und mit der ursprünglichen Temperatur der Luft verglich, fand er, dass die übergeströmte Luft sich erwärmt und die zurückgebliebene Luft sich um ebenso viel abgekühlt hatte, so dass die mittlere Temperatur der ganzen Luftmasse nach der Ausdehnung dieselbe war, wie vor der Ausdehnung. Es hatte also bei dieser Art von Ausdehnung, bei welcher keine äussere Arbeit geleistet wurde, auch kein Wärmeverlust stattgefunden. Zu demselben Ergebnisse ist auch Joule[1]) und später Regnault[2]) gekommen, welche ähnliche Versuche mit grosser Sorgfalt ausgeführt haben.

Man kann den entsprechenden Satz auch unabhängig von jenen speciellen Experimenten durch gewisse in meiner ersten Abhandlung enthaltene Schlüsse aus den sonst schon bekannten Eigenschaften der Gase ableiten, wobei man zugleich den Grad seiner Genauigkeit erkennen kann.

Die Gase zeigen nämlich in ihrem Verhalten, besonders in der durch das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz ausgedrückten Beziehung zwischen Volumen, Druck und Temperatur, eine so grosse Regelmässigkeit, dass man dadurch zu der Vorstellung geleitet wird, dass die gegenseitige Anziehung der Molecüle, welche im Inneren der festen und tropfbar flüssigen Körper wirkt, bei den Gasen schon aufgehoben sei, so dass die Wärme, während sie bei jenen, um eine Ausdehnung zu bewirken, nicht

[1]) *Phil. Mag. Ser. III, Vol. 26* und Joule, das mechanische Aequivalent der Wärme, übersetzt von Spengel, S. 65.

[2]) *Comptes rendus t. 36, p. 680.*

bloss den äusseren Druck, sondern auch die inneren Anziehungen überwinden muss, es bei den Gasen nur noch mit dem äusseren Drucke zu thun habe. Ist dieses der Fall, so kann, wenn ein Gas sich bei constanter Temperatur ausdehnt, dabei nur so viel Wärme *verbraucht* werden, wie zu der *äusseren* Arbeit nöthig ist. Ferner lässt sich auch nicht annehmen, dass die in dem Gase *wirklich vorhandene* Wärmemenge, nachdem es sich bei constanter Temperatur ausgedehnt hat, grösser sei, als vorher. Giebt man auch dieses zu, so erhält man folgenden Satz: *ein permanentes Gas verschluckt, wenn es sich bei constanter Temperatur ausdehnt, nur so viel Wärme, wie zu der äusseren Arbeit, die es dabei leistet, verbraucht wird.*

Natürlich darf man aber diesem Satze keine strengere Gültigkeit zuschreiben, als den Sätzen, aus welchen er abgeleitet ist, sondern muss vielmehr annehmen, dass er für jedes Gas in eben dem Grade genau ist, in welchem das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz auf dasselbe Anwendung findet. Nur für die vollkommenen Gase darf man ihn als streng richtig ansehen.

In diesem Sinne habe ich den Satz in Anwendung gebracht, und habe ihn als eine *Nebenannahme* mit den beiden Hauptsätzen der mechanischen Wärmetheorie in Verbindung gesetzt und zu weiteren Schlüssen benutzt.

Später hat W. Thomson, welcher mit einem der von mir gezogenen Schlüsse anfangs nicht übereinstimmte, im Vereine mit J. P. Joule es unternommen, die Richtigkeit des Satzes experimentell zu prüfen [1]), und sie haben dazu mit vieler Sorgfalt eine Reihe zweckmässig ersonnener Versuche angestellt, welche ihrer Wichtigkeit wegen weiter unten noch näher besprochen werden sollen. Dabei hat sich nicht nur der Satz im Allgemeinen, sondern auch die von mir über den Grad seiner Genauigkeit hinzugefügte Bemerkung durchaus bestätigt. Für die von ihnen untersuchten *sehr schwer condensirbaren* Gase, atmosphärische Luft und Wasserstoff, haben sie den Satz so nahe richtig gefunden, dass die Abweichungen in den meisten Rechnungen vernachlässigt werden können, während sie bei dem zur Untersuchung ausgewählten *leichter condensirbaren* Gase, der Kohlensäure, ganz so, wie es nach dem sonstigen Verhalten dieses Gases zu erwarten war, etwas grössere Abweichungen beobachtet haben.

---

[1]) *Phil. Transact. of the Roy. Soc. of London for 1853, 1854 and 1862.*

Hiernach wird man jetzt um so weniger Bedenken tragen, den Satz für die wirklich bestehenden Gase als so nahe richtig, wie das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz, und für die vollkommenen Gase als streng richtig in Anwendung zu bringen.

§. 3. Formen, welche die den ersten Hauptsatz ausdrückende Gleichung für vollkommene Gase annimmt.

Wir kehren nun zur Gleichung (IV.), nämlich:

$$dQ = dU + pdv,$$

zurück, um sie auf ein vollkommenes Gas anzuwenden, wozu wir uns wieder, wie weiter oben, eine Gewichtseinheit desselben gegeben denken.

Der Zustand des Gases ist vollständig bestimmt, wenn seine Temperatur und sein Volumen gegeben ist, und ebenso lässt er sich durch Temperatur und Druck und durch Druck und Volumen bestimmen. Wir wollen zunächst die beiden erstgenannten Grössen, Temperatur und Volumen, zur Bestimmung des Zustandes des Gases auswählen, und demgemäss T und v als die unabhängigen Veränderlichen betrachten, von denen alle anderen auf den Zustand des Gases bezüglichen Grössen abhängen. Indem wir dann auch die Energie U des Gases als Function dieser beiden Veränderlichen ansehen, können wir schreiben:

$$dU = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \frac{\partial U}{\partial v} dv,$$

wodurch die vorige Gleichung übergeht in:

$$(8) \qquad dQ = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v} + p\right) dv.$$

Diese Gleichung, welche in der vorstehenden Form nicht bloss für ein Gas, sondern für jeden Körper, dessen Zustand durch Temperatur und Volumen bestimmt wird, gültig ist, lässt sich für gasförmige Körper, wegen der besonderen Eigenschaften dieser letzteren, noch wesentlich vereinfachen.

Die Wärmemenge, welche das Gas aufnehmen muss, wenn es sich bei constanter Temperatur um dv ausdehnt, ist allgemein durch $\frac{\partial Q}{\partial v} dv$ zu bezeichnen. Da diese Wärmemenge nach der im vorigen Paragraphen besprochenen Nebenannahme gleich der bei der Ausdehnung geleisteten äusseren Arbeit ist, welche durch pdv dargestellt wird, so erhalten wir die Gleichung:

$$\frac{\partial Q}{\partial v} d v = p d v,$$

woraus folgt:

$$\frac{\partial Q}{\partial v} = p.$$

Nun ist aber andererseits, gemäss der Gleichung (8), zu setzen:

$$\frac{\partial Q}{\partial v} = \frac{\partial U}{\partial v} + p,$$

und aus der Vereinigung beider Gleichungen ergiebt sich:

$$\frac{\partial U}{\partial v} = 0. \tag{9}$$

Hieraus ist zu schliessen, dass die Energie U bei einem vollkommenen Gase vom Volumen unabhängig ist, und somit nur eine Function der Temperatur sein kann.

Indem wir nun in der Gleichung (8) $\frac{\partial U}{\partial v}$ gleich Null setzen, und für $\frac{\partial U}{\partial T}$ das Zeichen C_v einführen, geht sie über in:

$$d Q = C_v d T + p d v. \tag{10}$$

Aus der Form dieser Gleichung ersieht man sofort, dass C_v die *specifische Wärme des Gases bei constantem Volumen* bedeutet, indem $C_v d T$ die Wärmemenge ausdrückt, welche dem Gase bei der Erwärmung um $d T$ mitgetheilt werden muss, wenn $d v$ gleich Null ist. Da diese specifische Wärme gleich $\frac{\partial U}{\partial T}$, also gleich dem nach der Temperatur genommenen Differentialcoefficienten einer Temperaturfunction ist, so kann auch sie *nur eine Function der Temperatur* sein.

In der Gleichung (10) kommen alle drei Grössen T, v und p vor. Es ist aber leicht, mit Hülfe der Gleichung (6) eine derselben zu eliminiren, und indem wir dieses der Reihe nach mit allen dreien ausführen, erhalten wir drei verschiedene Formen der Gleichung.

Durch Elimination p geht sie über in:

$$d Q = C_v d T + \frac{R T}{v} d v. \tag{11}$$

Um ferner v zu eliminiren, setzen wir:

$$v = \frac{R T}{p},$$

woraus folgt:

$$dv = \frac{R}{p} dT - \frac{RT}{p^2} dp.$$

Indem wir diesen Ausdruck von dv in (10) einsetzen und dann die beiden Glieder, welche dT enthalten, zusammenziehen, bekommen wir:

$$dQ = (C_v + R) dT - \frac{RT}{p} dp. \tag{12}$$

Um endlich T zu eliminiren, setzen wir gemäss (6):

$$dT = \frac{vdp + pdv}{R},$$

wodurch (10) übergeht in:

$$dQ = \frac{C_v}{R} vdp + \frac{C_v + R}{R} pdv. \tag{13}$$

§. 4. Folgerung in Bezug auf die beiden specifischen Wärmen und Umformung der vorigen Gleichungen.

Ebenso, wie aus der Gleichung (10) ersichtlich ist, dass die darin als Factor von dT stehende Grösse C_v die specifische Wärme bei constantem Volumen bedeutet, ist auch aus der Gleichung (12) ersichtlich, dass der in ihr vorkommende Factor von dT, nämlich $C_v + R$, *die specifische Wärme bei constantem Drucke* darstellt. Wir können daher, wenn wir die letztere specifische Wärme mit C_p bezeichnen, setzen:

$$C_p = C_v + R, \tag{14}$$

welche Gleichung die Beziehung zwischen den beiden specifischen Wärmen angiebt.

Da R eine Constante ist, und C_v, wie wir oben gesehen haben, nur eine Function der Temperatur sein kann, so folgt aus dieser Gleichung, dass auch C_p nur eine Function der Temperatur sein kann.

Als ich zuerst in der oben erläuterten Weise aus der mechanischen Wärmetheorie den Schluss zog, dass die beiden specifischen Wärmen eines permanenten Gases von seiner Dichtigkeit, oder, was auf dasselbe hinauskommt, von dem Drucke, unter dem es steht, unabhängig sein müssen, und nur von der Temperatur abhängen können, und noch die Bemerkung hinzufügte, dass sie wahrscheinlich sogar constant seien, gerieth ich dadurch mit den damals herrschenden Ansichten in Widerspruch. Zu jener Zeit galt es, in Folge der Versuche von Suermann und von de la Roche und Bérard, als feststehend, dass die specifische Wärme der Gase vom Drucke abhängig sei, und der Umstand, dass die neue Theorie zu einem anderen Resultate führte, erregte Misstrauen gegen dieselbe, und wurde u. A. von Holtzmann zu ihrer Bekämpfung benutzt.

Einige Jahre später aber erfolgte die erste Publication der schönen Untersuchungen von Regnault über die specifische Wärme der Gase[1]), bei welchen auch der Einfluss des Druckes und der Temperatur auf die specifische Wärme einer speciellen Prüfung unterworfen ist. Regnault hat die atmosphärische Luft zwischen 1 und 12 Atmosphären und den Wasserstoff zwischen 1 und 9 Atmosphären Druck untersucht, hat aber keinen Unterschied in der specifischen Wärme finden können. Die Temperatur hat er in der Weise geändert, dass er die Untersuchungen zwischen -30^0 und $+10^0$, zwischen 0^0 und 100^0 und zwischen 0^0 und 200^0 angestellt hat, und auch hierbei hat er die specifische Wärme immer gleich gefunden[2]). Das Resultat seiner Untersuchungen kann also dahin ausgedrückt werden, dass innerhalb der Grenzen von Druck und Temperatur, bis zu welchen seine Beobachtungen reichten, die specifische Wärme der permanenten Gase sich constant zeigte.

Diese directen experimentellen Untersuchungen haben sich freilich nur auf die specifische Wärme bei constantem Drucke bezogen; man wird aber wohl kaum ein Bedenken tragen, dasselbe Resultat nun auch für die andere specifische Wärme, welche sich nach Gleichung (14) von jener nur durch die Constante R unterscheidet, als richtig anzunehmen. Demgemäss wollen wir im Folgenden, wenigstens für die vollkommenen Gase, die beiden specifischen Wärmen als constant behandeln.

Mit Hülfe der Gleichung (14) kann man die drei unter (11), (12) und (13) gegebenen Gleichungen, welche den ersten Haupt-

---

[1]) *Comptes rendus, T. XXXVI, 1853;* später vollständig veröffentlicht im zweiten Bande seiner *Relation des expériences.*

[2]) Die auf S. 108 des zweiten Bandes der *Rel. des exp.* für atmosphärische Luft angeführten, auf gewöhnliche Wärmeeinheiten bezüglichen Zahlen sind:

zwischen	-30^0	und	$+10^0$	0,23771
„	0^0	„	$+100^0$	0,23741
„	0^0	„	$+200^0$	0,23751,

welche als gleich betrachtet werden können.

satz der mechanischen Wärmetheorie für Gase ausdrücken, auch so umgestalten, dass sie, statt der specifischen Wärme bei constantem Volumen, diejenige bei constantem Drucke enthalten, was vielleicht geeigneter erscheinen kann, weil die letztere, als die durch directe Beobachtungen bestimmte, häufiger angeführt zu werden pflegt, als die erstere. Dann lauten die Gleichungen:

$$(15) \qquad \begin{cases} dQ = (C_p - R)\,dT + \dfrac{RT}{v}\,dv \\[2ex] dQ = C_p\,dT - \dfrac{RT}{p}\,dp \\[2ex] dQ = \dfrac{C_p - R}{R}\,v\,dp + \dfrac{C_p}{R}\,p\,dv. \end{cases}$$

Endlich kann man auch beide specifische Wärmen in die Gleichungen einführen und dafür die Grösse R eliminiren, wodurch die Gleichungen in Bezug auf p und v symmetrischer werden, nämlich:

$$(16) \qquad \begin{cases} dQ = C_v\,dT + (C_p - C_v)\,\dfrac{T}{v}\,dv \\[2ex] dQ = C_p\,dT + (C_v - C_p)\,\dfrac{T}{p}\,dp \\[2ex] dQ = \dfrac{C_v}{C_p - C_v}\,v\,dp + \dfrac{C_p}{C_p - C_v}\,p\,dv. \end{cases}$$

In den obigen Gleichungen sind die specifischen Wärmen in mechanischen Einheiten ausgedrückt. Will man sie in gewöhnlichen Wärmeeinheiten ausdrücken, so braucht man jene Werthe nur durch das mechanische Aequivalent der Wärme zu dividiren. Bezeichnet man also die in gewöhnlichen Wärmeeinheiten ausgedrückten specifischen Wärmen mit c_v und c_p, so hat man zu setzen:

$$(17) \qquad c_v = \frac{C_v}{E}; \quad c_p = \frac{C_p}{E}.$$

Unter Anwendung dieser Zeichen geht die Gleichung (14), nachdem man alle Glieder durch E dividirt hat, über in:

$$(18) \qquad c_p = c_v + \frac{R}{E}.$$

§. 5. Verhältniss der beiden specifischen Wärmen und Anwendung desselben zur Berechnung des mechanischen Aequivalentes der Wärme.

Wenn durch irgend ein Gas, z. B. durch die atmosphärische Luft, ein System von Schallwellen sich fortpflanzt, so wird das Gas dabei abwechselnd verdichtet und verdünnt, und die Geschwindigkeit, mit welcher der Schall sich fortpflanzt, hängt, wie schon Newton nachgewiesen hat, davon ab, wie bei diesen Dichtigkeitsänderungen der Druck sich ändert. Für sehr kleine Dichtigkeits- und Druckänderungen dient als Ausdruck der zwischen ihnen stattfindenden Beziehung der Differentialcoefficient des Druckes nach der Dichtigkeit, also, wenn die Dichtigkeit, d. h. das Gewicht der Volumeneinheit, mit ϱ bezeichnet wird, der Differentialcoefficient $\frac{dp}{d\varrho}$. Unter Anwendung desselben erhalten wir für die Schallgeschwindigkeit, welche wir mit u bezeichnen wollen, folgende Gleichung:

$$u = \sqrt{g\,\frac{dp}{d\varrho}}, \tag{19}$$

worin g die Beschleunigung der Schwere bedeutet.

Um nun den Werth des Differentialcoefficienten $\frac{dp}{d\varrho}$ zu bestimmen, wandte Newton das Mariotte'sche Gesetz an, nach welchem Druck und Dichtigkeit einander proportional sind. Er setzte also:

$$\frac{p}{\varrho} = \text{Const.},$$

woraus man durch Differentiation erhält:

$$\frac{\varrho\,dp - p\,d\varrho}{\varrho^2} = 0,$$

und somit:

$$\frac{dp}{d\varrho} = \frac{p}{\varrho}, \tag{20}$$

wodurch (19) übergeht in:

$$u = \sqrt{g\,\frac{p}{\varrho}}. \tag{21}$$

Die mit Hülfe dieser Formel berechnete Schallgeschwindigkeit stimmt aber mit der Erfahrung nicht überein, und der Grund dieser Differenz wurde, nachdem man sehr lange vergeblich danach gesucht hatte, endlich von Laplace aufgefunden.

Das Mariotte'sche Gesetz gilt nämlich nur, wenn die Dichtigkeitsänderung bei constanter Temperatur vor sich geht. Dieses ist aber bei den Schallschwingungen nicht der Fall, sondern bei jeder Verdichtung findet gleichzeitig Erwärmung und bei jeder Verdünnung Abkühlung statt. Demgemäss muss bei der Verdichtung der Druck stärker zunehmen, und bei der Verdünnung der Druck stärker abnehmen, als es nach dem Mariotte'schen Gesetze sein sollte. Es fragt sich nun, wie unter diesen Umständen der Werth des Differentialcoefficienten $\frac{dp}{d\varrho}$ bestimmt werden kann.

Da die Verdichtungen und Verdünnungen sehr schnell wechseln, so kann während einer so kurzen Zeit zwischen den verdichteten und verdünnten Theilen des Gases nur ein sehr geringer Wärmeaustausch stattfinden. Vernachlässigt man diesen, so hat man es mit einer Dichtigkeitsänderung zu thun, bei welcher die betreffende Gasmenge keine Wärme von Aussen empfängt oder nach Aussen abgiebt, und man hat also, wenn man die Differentialgleichungen des vorigen Paragraphen auf diesen Fall anwenden will, $dQ = 0$ zu setzen. Thun wir dieses z. B. in der letzten der Gleichungen (16), so lautet sie:

$$\frac{C_v}{C_p - C_v} v\,dp + \frac{C_p}{C_p - C_v} p\,dv = 0,$$

oder nach Forthebung des gemeinsamen Nenners:

$$C_v v\,dp + C_p p\,dv = 0.$$

Da nun das auf die Gewichtseinheit bezügliche Volumen v der reciproke Werth der Dichtigkeit ist, so können wir setzen:

$$v = \frac{1}{\varrho}, \text{ und daher } dv = -\frac{d\varrho}{\varrho^2},$$

wodurch die Gleichung übergeht in:

$$C_v \frac{dp}{\varrho} - C_p \frac{p\,d\varrho}{\varrho^2} = 0,$$

und hieraus ergiebt sich:

$$(22) \qquad \frac{dp}{d\varrho} = \frac{C_p}{C_v} \frac{p}{\varrho}.$$

Dieser Werth des Differentialcoefficienten unterscheidet sich von dem aus dem Mariotte'schen Gesetze abgeleiteten, unter (20) gegebenen dadurch, dass das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen in ihm als Factor vorkommt. Dieses Verhältniss wollen wir durch einen einfachen Buchstaben bezeichnen, indem wir setzen:

$$k = \frac{C_p}{C_v}, \tag{23}$$

wodurch die vorige Gleichung übergeht in:

$$\frac{dp}{d\varrho} = k\frac{p}{\varrho}. \tag{24}$$

Indem wir diesen Werth des Differentialcoefficienten in die Gleichung (19) einsetzen, erhalten wir statt (21):

$$u = \sqrt{kg\frac{p}{\varrho}}. \tag{25}$$

Mittelst dieser Gleichung kann man, wenn k bekannt ist, die Schallgeschwindigkeit u berechnen. Wenn dagegen die Schallgeschwindigkeit durch Beobachtung bekannt ist, so kann man die Gleichung zur Berechnung von k anwenden, indem man sie umformt in:

$$k = \frac{u^2\varrho}{gp}. \tag{26}$$

Für die atmosphärische Luft ist die Schallgeschwindigkeit mehrfach mit grosser Sorgfalt von verschiedenen Physikern bestimmt, deren Resultate unter einander nahe übereinstimmen. Nach den Versuchen von Bravais und Martins[1] beträgt die Schallgeschwindigkeit bei der Temperatur des Gefrierpunktes 332,4 m. Diesen Werth wollen wir in die Gleichung (26) einsetzen. Ferner haben wir darin für g den bekannten Werth 9,809 m zu setzen. Bei der Bestimmung des Bruches $\frac{\varrho}{p}$ können wir den Druck p beliebig wählen, müssen aber dann für die Dichtigkeit ϱ den Werth setzen, welcher dem gewählten Drucke entspricht. Wir wollen p als den Druck einer Atmosphäre annehmen. Dieser Druck muss in der Formel durch ein auf einer Flächeneinheit lastendes Gewicht dargestellt werden. Da dieses Gewicht gleich demjenigen eines Quecksilberprismas ist, welches 1 Quadratmeter Grundfläche und 760 mm Höhe und folglich 760 Cubikdecimeter Rauminhalt hat, und da nach Regnault das specifische

[1] *Ann. de Chim. S. III, t. 13, p. 5*, und Pogg. Ann. Bd. 66, S. 351.

Gewicht des Quecksilbers bei 0^0, verglichen mit Wasser von 4^0, gleich 13,596 ist, so erhalten wir:

$$p = 1 \text{ Atm.} = 760 \,.\, 13{,}596 = 10333.$$

Unter ϱ endlich haben wir das Gewicht eines Cubikmeter Luft unter dem angenommenen Drucke von einer Atmosphäre und bei der Temperatur 0^0 zu verstehen, welches nach Regnault 1,2932 kg beträgt. Durch Einsetzung dieser Werthe in die Gleichung (26) erhalten wir:

$$k = \frac{(332{,}4)^2 \,.\, 1{,}2932}{9{,}809 \,.\, 10333} = 1{,}410.$$

Nachdem diese Grösse k für die atmosphärische Luft bestimmt ist, können wir die Gleichung (18) dazu benutzen, die Grösse E, d. h. das *mechanische Aequivalent der Wärme*, zu berechnen, wie es zuerst von Mayer geschehen ist. Aus (18) folgt nämlich:

$$E = \frac{R}{c_p - c_v},$$

und wenn man hierin für den Bruch $\frac{c_p}{c_v}$, welcher derselbe ist wie $\frac{C_p}{C_v}$, wieder den Buchstaben k anwendet, und demgemäss c_v durch $\frac{c_p}{k}$ ersetzt, so kommt:

$$E = \frac{kR}{(k-1)\,c_p}. \tag{27}$$

Hierin setzen wir für k den oben gefundenen Werth 1,410, und für c_p nach Regnault den Werth 0,2375. Es bleibt also nur noch die Grösse $R = \frac{p_0 v_0}{a}$ zu bestimmen. Dabei nehmen wir p_0 wieder als den Druck einer Atmosphäre an, welcher dem Obigen nach durch die Zahl 10333 auszudrücken ist, und haben dann unter v_0 das nach Cubikmeter gemessene Volumen von 1 kg Luft unter dem genannten Drucke und bei der Temperatur 0^0 zu verstehen, welches nach Regnault 0,7733 beträgt. Die Grösse a endlich haben wir schon früher zu 273 angenommen. Demnach wird R für atmosphärische Luft bestimmt durch die Gleichung:

$$R = \frac{10333 \,.\, 0{,}7733}{273} = 29{,}27.$$

Durch Einsetzung dieser Werthe von k, c_p und R in die Gleichung (27) erhalten wir:

$$E = \frac{1{,}410 \, . \, 29{,}27}{0{,}410 \, . \, 0{,}2375} = 423{,}8.$$

Diese Zahl stimmt mit der von Joule durch Reibung des Wassers gefundenen Zahl 423,55 fast genau überein. Man muss sogar sagen, dass die Uebereinstimmung grösser ist, als man nach dem Grade der Zuverlässigkeit der zur Rechnung angewandten Data erwarten durfte, so dass auch der Zufall etwas dabei mitgewirkt haben muss. Immerhin aber bildet diese Uebereinstimmung eine augenfällige Bestätigung der für die Gase aufgestellten Gleichungen.

§. 6. Verschiedene auf die specifischen Wärmen der Gase bezügliche Formeln.

Nimmt man in der Gleichung (18) die Grösse E als bekannt an, so kann man die Gleichung dazu anwenden, aus der durch Beobachtung bestimmten specifischen Wärme bei constantem Drucke diejenige bei constantem Volumen zu berechnen. Diese Anwendung ist von besonderer Wichtigkeit, weil das Verfahren, das Verhältniss der beiden specifischen Wärmen aus der Schallgeschwindigkeit abzuleiten, nur für wenige Gase ausführbar ist, indem die Schallgeschwindigkeit nur für eine geringe Anzahl von Gasen durch Beobachtung bestimmt ist. Für alle anderen Gase liefert die Gleichung (18) das einzige bis jetzt vorhandene Mittel, die specifische Wärme bei constantem Volumen aus derjenigen bei constantem Drucke zu berechnen.

Dabei ist nun freilich zu bemerken, dass die Gleichung (18) nur für *vollkommene* Gase streng richtig ist; indessen liefert sie für die anderen Gase wenigstens angenäherte Resultate. Auch ist der Umstand in Betracht zu ziehen, dass die Beobachtung der specifischen Wärme eines Gases bei constantem Drucke um so schwieriger und demgemäss die betreffende Beobachtungszahl um so weniger zuverlässig ist, je weniger permanent das Gas ist, und je mehr es daher in seinem Verhalten von den Gesetzen eines vollkommenen Gases abweicht; und man kann daher, da man von der Rechnung keine grössere Genauigkeit zu verlangen braucht, als die Beobachtungszahlen möglicher Weise besitzen, die angewandte Rechnungsweise als für den Zweck vollkommen genügend betrachten.

Wir schreiben die Gleichung zunächst in der Form:

$$c_v = c_p - \frac{R}{E}. \tag{28}$$

Für E wenden wir hierin den Werth 423,55 an. Die Grösse R ist bestimmt durch die Gleichung (4), nämlich:

$$R = \frac{p_0 v_0}{a},$$

welche sich auf die Temperatur des Gefrierpunktes bezieht. Sollte aber ein Gas sich bei dieser Temperatur nicht gut beobachten lassen, was bei vielen Dämpfen der Fall ist, so kann man auch, in Folge von (6), schreiben:

$$R = \frac{pv}{T}, \tag{29}$$

worin p, v und T irgend drei zusammengehörige Werthe von Druck, Volumen und absoluter Temperatur sind.

Diese Grösse R ist, wie früher schon gelegentlich erwähnt wurde, von der Natur des Gases nur insofern abhängig, als sie dem specifischen Gewichte desselben umgekehrt proportional ist. Bezeichnen wir nämlich das Volumen einer Gewichtseinheit atmosphärischer Luft bei der Temperatur T und unter dem Drucke p mit v', und den auf atmosphärische Luft bezüglichen Werth von R mit R', so ist:

$$R' = \frac{pv'}{T}.$$

Vereinigen wir diese Gleichung mit der vorigen, so erhalten wir:

$$R = R' \frac{v}{v'}.$$

Der Bruch $\frac{v}{v'}$ ist aber, wie leicht zu sehen, der reciproke Werth des specifischen Gewichtes des betreffenden Gases, verglichen mit atmosphärischer Luft. Bezeichnen wir dieses specifische Gewicht mit d, so geht die letzte Gleichung über in:

$$R = \frac{R'}{d}. \tag{30}$$

Durch Einsetzung dieses Werthes von R in (28) erhält man:

$$c_v = c_p - \frac{R'}{Ed}. \tag{31}$$

Der hierin mit R' bezeichnete, auf die atmosphärische Luft bezügliche Werth der Grösse R ist schon in §. 5 berechnet, und zu 29,27 gefunden. Daraus ergiebt sich weiter:

$$\frac{R'}{E} = \frac{29,27}{423,55} = 0,0691,$$

wodurch die zur Bestimmung der specifischen Wärme bei constantem Volumen dienende Gleichung folgende sehr einfache Form annimmt:

$$(32) \qquad c_v = c_p - \frac{0,0691}{d}.$$

Wenn wir diese Gleichung zunächst auf die atmosphärische Luft, für welche $d = 1$ zu setzen ist, anwenden, und dabei die auf die Luft bezüglichen Zeichen der specifischen Wärmen zur Unterscheidung mit Accenten versehen, so kommt:

$$(33) \qquad c'_v = c'_p - 0,0691,$$

und, wenn wir hierin für c'_p nach Regnault die Zahl 0,2375 setzen, so erhalten wir das Resultat:

$$(34) \qquad c'_v = 0,2375 - 0,0691 = 0,1684.$$

Für die anderen Gase wollen wir der Gleichung noch folgende Form geben:

$$(35) \qquad c_v = \frac{c_p d - 0,0691}{d},$$

welche, wie wir später sehen werden, bei der Anwendung der von Regnault für die specifische Wärme bei constantem Drucke gegebenen Werthe besonders bequem ist.

Die mit c_p und c_v bezeichneten specifischen Wärmen beziehen sich auf eine Gewichtseinheit des Gases, und haben als Einheit die gewöhnliche Wärmeeinheit, nämlich die Wärmemenge, welche eine Gewichtseinheit Wasser zur Erwärmung von 0^0 bis 1^0 bedarf. Man kann also sagen: das Gas ist in Bezug auf die Wärme, welche es entweder bei constantem Drucke oder bei constantem Volumen zur Erwärmung bedarf, *dem Gewichte nach mit Wasser verglichen.*

Es ist aber bei Gasen gebräuchlicher, *sie dem Volumen nach mit Luft zu vergleichen*, d. h. die specifische Wärme so zu bestimmen, dass man die Wärmemenge, welche das Gas zur Erwärmung um einen Grad bedarf, vergleicht mit der Wärmemenge, welche ein gleiches Volumen Luft, bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke genommen, zu derselben Erwärmung bedarf. Diese Art der Vergleichung wendet man bei beiden specifischen Wärmen an, indem man bei der einen annimmt, dass sowohl das betrachtete Gas, als auch die atmosphärische Luft bei constantem Drucke erwärmt wird, und bei der anderen annimmt, dass beide bei constantem Volumen erwärmt werden. Die so bestimmten specifischen Wärmen mögen durch γ_p und γ_v bezeichnet werden.

Da wir das Volumen, welches eine Gewichtseinheit des Gases bei gegebener Temperatur und unter gegebenem Drucke einnimmt, mit v bezeichnen, so wird die Wärmemenge, welche eine Volumeneinheit des Gases bei constantem Drucke zur Erwärmung um einen Grad bedarf, durch $\frac{c_p}{v}$ dargestellt, und für die atmosphärische Luft wird die entsprechende Grösse durch $\frac{c'_p}{v'}$ dargestellt. Durch Division dieser beiden Grössen entsteht γ_p, und es ist somit zu setzen:

$$(36) \qquad \gamma_p = \frac{c_p}{v} \frac{v'}{c'_p} = \frac{c_p}{c'_p} \frac{v'}{v} = \frac{c_p}{c'_p} d.$$

Ebenso erhält man:

$$(37) \qquad \gamma_v = \frac{c_v}{c'_v} d.$$

In der ersten dieser beiden Gleichungen bringen wir nun für c'_p den von **Regnault** gefundenen Werth 0,2375 in Anwendung, so dass sie lautet:

$$(38) \qquad \gamma_p = \frac{c_p d}{0{,}2375}.$$

In der zweiten setzen wir für c'_v gemäss (34) den Werth 0,1684, und für c_v den in (35) gegebenen Ausdruck, wodurch entsteht:

$$(39) \qquad \gamma_v = \frac{c_p d - 0{,}0691}{0{,}1684}.$$

§. 7. Numerische Berechnung der specifischen Wärme bei constantem Volumen.

Die im vorigen Paragraphen entwickelten Formeln habe ich angewandt, um aus den Werthen, welche **Regnault** durch seine Beobachtungen bei einer grossen Anzahl von Gasen und Dämpfen für die specifische Wärme bei constantem Drucke gefunden hat, die entsprechenden Werthe der specifischen Wärme bei constantem Volumen zu berechnen.

Dabei habe ich auch eine der beiden von **Regnault** selbst gegebenen Zahlenreihen etwas umgerechnet. **Regnault** hat nämlich die specifische Wärme bei constantem Drucke in zwei verschiedenen Weisen ausgedrückt, und die betreffenden Zahlen in zwei Reihen zusammengestellt, welche er „*en poids*“ und „*en volume*“ überschrieben hat. Die *erste* Reihe enthält die Werthe, welche entstehen, wenn man die Gase in Bezug auf die zu ihrer Erwärmung nöthigen Wärmemengen dem Gewichte nach mit Wasser vergleicht, also die Werthe der oben mit c_p bezeichneten Grösse. Die Zahlen der *zweiten* Reihe sind aus denen der ersten einfach durch Multiplication mit den zugehörigen specifischen Gewichten abgeleitet, es sind also die Werthe des Productes $c_p d$.

Diese letzteren Zahlen waren freilich die, welche sich aus den beobachteten Werthen von c_p am leichtesten berechnen liessen, aber ihre Bedeutung ist ziemlich complicirt. Als Einheit der Wärmemenge dient bei ihnen die gewöhnliche Wärmeeinheit, während das Volumen, auf welches sie sich beziehen, dasjenige ist, welches eine Gewichtseinheit atmosphärischer Luft einnimmt, wenn sie sich bei derselben Temperatur und unter demselben Drucke befindet, wie das betrachtete Gas. Diese Weitläufigkeit des wörtlichen Ausdruckes macht die Zahlen für die Auffassung und Anwendung unbequem; auch ist diese Art, die specifische Wärme der Gase auszudrücken, so viel ich weiss, vor Regnault von Niemand angewandt. Wenn man die Gase dem Volumen nach betrachtete, so pflegte man dieses sonst immer in der Weise zu thun, dass man die Wärmemenge, welche ein gegebenes Volumen eines Gases zur Erwärmung bedarf, mit der Wärmemenge verglich, welche ein gleiches Volumen atmosphärischer Luft unter gleichen Umständen zur gleichen Erwärmung bedarf, was wir oben kurz so ausgedrückt haben, dass die Gase *dem Volumen nach mit Luft verglichen* werden. Die dadurch gewonnenen Zahlen zeichnen sich durch ihre Einfachheit aus, und lassen die bei den specifischen Wärmen der Gase bestehenden Gesetzmässigkeiten besonders deutlich hervortreten.

Es wird daher, wie ich glaube, gerechtfertigt erscheinen, dass ich aus den von Regnault unter der Ueberschrift „*en volume*" gegebenen Werthen des Productes $c_p d$ die Werthe der oben besprochenen Grösse γ_p berechnet habe, wozu nach (38) nur nöthig war, die Werthe von $c_p d$ durch 0,2375 zu dividiren.

Ferner habe ich die Werthe der Grössen c_v und γ_v berechnet, was nach den Gleichungen (35) und (39) sehr einfach dadurch geschehen konnte, dass von den Werthen des Productes $c_p d$ die Zahl 0,0691 abgezogen und die Differenz entweder durch d oder durch 0,1684 dividirt wurde.

Die so berechneten Zahlen habe ich in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt, in welcher die einzelnen Columnen folgende Bedeutungen haben.

Columne I. Die *Namen* der Gase.

Columne II. Die *chemische Zusammensetzung*, und zwar in der Weise ausgedrückt, dass daraus unmittelbar die bei der Verbindung eingetretene Volumenverminderung zu ersehen ist. Es sind nämlich jedesmal diejenigen Volumina der einfachen Gase angegeben, welche sich verbinden müssen, um *zwei* Volumina des zusammengesetzten Gases zu geben. Dabei ist für Kohlengas das hypothetische Volumen vorausgesetzt, welches man annehmen muss, um sagen zu können: ein Volumen Kohlengas verbindet sich mit einem Volumen Sauerstoff zu Kohlenoxydgas und mit zwei Volumen Sauerstoff zu Kohlensäure. Wenn hiernach in der Tabelle z. B. Alkohol bezeichnet ist: C_2H_6O, so soll das heissen: 2 Vol. hypothetisches Kohlengas, 6 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff geben 2 Vol. Alkoholdampf. Bei Schwefelgas ist zur Bestimmung des Volumens dasjenige specifische Gewicht als maassgebend betrachtet, welches Sainte-Claire Deville und Troost bei sehr hohen Temperaturen gefunden haben, nämlich 2,23. Bei den fünf letzten Verbindungen der Tabelle, welche Kiesel, Phosphor, Arsen, Titan und Zinn enthalten, sind für diese einfachen Stoffe ihre gewöhnlichen chemischen Zeichen, ohne Rücksicht auf ihre Volumina im gasförmigen Zustande, hingeschrieben, weil die Gasvolumina dieser Stoffe theils noch unbekannt, theils mit gewissen noch nicht hinlänglich aufgeklärten Unregelmässigkeiten behaftet sind.

Columne III. Die *Dichtigkeit* der Gase, und zwar die von Regnault angeführten Zahlen.

Columne IV. Die *specifische Wärme bei constantem Drucke dem Gewichte nach verglichen mit Wasser*, oder, was dasselbe ist, bezogen auf eine Gewichtseinheit der Gase und ausgedrückt in gewöhnlichen Wärmeeinheiten. Dieses sind die Zahlen, welche Regnault unter der Rubrik „*en poids*“ gegeben hat.

Columne V. Die *specifische Wärme bei constantem Drucke dem Volumen nach verglichen mit Luft*, dadurch berechnet, dass die von Regnault unter der Rubrik „*en volume*“ gegebenen Zahlen durch 0,2375 dividirt sind.

Columne VI. Die *specifische Wärme bei constantem Volumen dem Gewichte nach verglichen mit Wasser*, nach Gleichung (35) berechnet.

Columne VII. Die *specifische Wärme bei constantem Volumen dem Volumen nach verglichen mit Luft*, nach Gleichung (39) berechnet.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.
			Specif. Wärme bei constantem Drucke		Specif. Wärme bei constantem Volumen	
Namen der Gase	Chemische Zusammensetzung	Dichtigkeit	dem Gewichte nach verglichen mit Wasser	dem Volumen nach verglichen mit Luft	dem Gewichte nach verglichen mit Wasser	dem Volumen nach verglichen mit Luft
Atmosphärische Luft . .		1	0,2375	1	0,1684	1
Sauerstoff	O_2	1,1056	0,21751	1,013	0,1551	1,018
Stickstoff	N_2	0,9713	0,24380	0,997	0,1727	0,996
Wasserstoff	H_2	0,0692	3,40900	0,993	2,411	0,990
Chlor	Cl_2	2,4502	0,12099	1,248	0,0928	1,350
Brom	Br_2	5,4772	0,05552	1,280	0,0429	1,395
Stickstoffoxyd	NO	1,0384	0,2317	1,013	0,1652	1,018
Kohlenoxyd	CO	0,9673	0,2450	0,998	0,1736	0,997
Chlorwasserstoff	HCl	1,2596	0,1852	0,982	0,1304	0,975
Kohlensäure	CO_2	1,5290	0,2169	1,39	0,172	1,55
Stickstoffoxydul	N_2O	1,5241	0,2262	1,45	0,181	1,64
Wasserdampf	H_2O	0,6219	0,4805	1,26	0,370	1,36
Schweflige Säure	SO_2	2,2113	0,1544	1,44	0,123	1,62
Schwefelwasserstoff . .	H_2S	1,1747	0,2432	1,20	0,184	1,29
Schwefelkohlenstoff . .	CS_2	2,6258	0,1569	1,74	0,131	2,04
Grubengas	CH_4	0,5527	0,5929	1,38	0,468	1,54
Chloroform	$CHCl_3$	4,1244	0,1567	2,72	0,140	3,43
Oelbildendes Gas . . .	C_2H_4	0,9672	0,4040	1,75	0,359	2,06
Ammoniak	NH_3	0,5894	0,5084	1,26	0,391	1,37
Benzin	C_6H_6	2,6942	0,3754	4,26	0,350	5,60
Terpentinöl	$C_{10}H_{16}$	4,6978	0,5061	10,01	0,491	13,71
Holzgeist	CH_4O	1,1055	0,4580	2,13	0,395	2,60
Alkohol	C_2H_6O	1,5890	0,4534	3,03	0,410	3,87
Aether	$C_4H_{10}O$	2,5573	0,4797	5,16	0,453	6,87
Schwefeläthyl	$C_4H_{10}S$	3,1101	0,4008	5,25	0,379	6,99
Chloräthyl	C_2H_5Cl	2,2269	0,2738	2,57	0,243	3,21
Bromäthyl	C_2H_5Br	3,7058	0,1896	2,96	0,171	3,76
Holländische Flüssigkeit	$C_2H_4Cl_2$	3,4174	0,2293	3,30	0,209	4,24
Aceton	C_3H_6O	2,0036	0,4125	3,48	0,378	4,50
Essigäther	$C_4H_8O_2$	3,0400	0,4008	5,13	0,378	6,82
Kieselchlorür	$SiCl_3$	5,8833	0,1322	3,27	0,120	4,21
Phosphorchlorür	PCl_3	4,7464	0,1347	2,69	0,120	3,39
Arsenchlorür	$AsCl_3$	6,2667	0,1122	2,96	0,101	3,77
Titanchlorid	$TiCl_4$	6,6402	0,1290	3,61	0,119	4,67
Zinnchlorid	$SnCl_4$	8,9654	0,0939	3,54	0,086	4,59

§. 8. Integration der Differentialgleichungen, welche den ersten Hauptsatz für Gase ausdrücken.

Die in den §§. 3 und 4 aufgestellten Differentialgleichnngen, welche in verschiedenen Formen den ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie für Gase ausdrücken, sind, wie man an jeder einzelnen leicht erkennen kann, *nicht unmittelbar integrabel*, und sie müssen daher so behandelt werden, wie es in §. 3 der Einleitung auseinandergesetzt ist.

Die Integration lässt sich nämlich ausführen, sobald die in der betreffenden Gleichung vorkommenden Veränderlichen einer Bedingung unterworfen werden, wodurch der Weg der Veränderung bestimmt wird. Wir wollen in dieser Weise hier nur zwei sehr einfache Beispiele behandeln, deren Resultate für die weiteren Untersuchungen von Wichtigkeit sind.

1) Das Gas soll bei *constantem Drucke* sein Volumen ändern, und die dazu nöthige Wärmemenge soll bestimmt werden.

Für diesen Fall wählen wir aus den obigen Gleichungen eine solche aus, welche p und v als unabhängige Veränderliche enthält, z. B. die letzte der Gleichungen (15), nämlich:

$$dQ = \frac{C_p - R}{R} v\,dp + \frac{C_p}{R} p\,dv.$$

Da nun der Druck p constant sein soll, so setzen wir $p = p_1$ und $dp = 0$, wodurch die Gleichung übergeht in:

$$dQ = \frac{C_p}{R} p_1\,dv,$$

und diese giebt durch Integration, wenn wir den Anfangswerth von v mit v_1 bezeichnen:

$$Q = \frac{C_p}{R} p_1 (v - v_1). \tag{40}$$

2) Das Gas soll *bei constanter Temperatur* sein Volumen ändern, und die dazu nöthige Wärmemenge soll bestimmt werden.

Für diesen Fall wählen wir eine Gleichung, welche T und v als unabhängige Veränderliche enthält, z. B. die Gleichung (11), nämlich:

$$dQ = C_v\,dT + \frac{RT}{v}\,dv.$$

Da T constant sein soll, so setzen wir $T = T_1$ und $dT = 0$, wodurch entsteht:

$$dQ = RT_1 \frac{dv}{v}.$$

Durch Integration dieser Gleichung erhalten wir:

$$(41) \qquad Q = RT_1 \log \frac{v}{v_1},$$

worin unter *log* der natürliche Logarithmus verstanden wird. Hieraus folgt zunächst der Satz: *wenn ein Gas ohne Temperaturänderung sein Volumen so ändert, dass die auf einander folgenden Volumina eine geometrische Reihe bilden, so bilden die von ihm aufgenommenen oder abgegebenen Wärmemengen eine arithmetische Reihe.*

Wenn man ferner für R den Bruch $\frac{p_1 v_1}{T_1}$ setzt, so kommt:

$$(42) \qquad Q = p_1 v_1 \log \frac{v}{v_1}.$$

Fasst man diese Gleichung in dem Sinne auf, dass man sie nicht gerade auf eine Gewichtseinheit des Gases bezieht, sondern auf eine solche Menge desselben, welche unter dem Drucke p_1 ein gegebenes Volumen v_1 einnimmt, und dann dieses Volumen bei constanter Temperatur bis v ändert, so enthält die Gleichung nichts, was sich auf die besondere Natur des Gases bezieht. Die aufgenommene Wärmemenge ist also *von der Natur des Gases unabhängig.* Auch von der Temperatur hängt sie nicht ab, sondern nur vom Drucke, indem sie *dem anfänglichen Drucke proportional* ist.

Eine andere Anwendung der in den §§. 3 und 4 aufgestellten Differentialgleichungen besteht darin, dass über die dem Gase während seiner Zustandsänderung mitzutheilende Wärme eine Annahme gemacht und dann untersucht wird, welchen Verlauf unter diesen Umständen die Zustandsänderung nehmen muss.

Die einfachste und zugleich wichtigste Annahme dieser Art ist die, *dass dem Gase während der Veränderung gar keine Wärme mitgetheilt oder entzogen wird.* Man kann sich dazu vorstellen, das Gas befinde sich in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle, oder die Veränderung gehe so schnell vor sich, dass in der kurzen Zeit keine merkliche Wärmemenge zu- oder abströmen könne.

Dieser Annahme entsprechend haben wir $dQ = 0$ zu setzen, was wir in den drei unter (16) gegebenen Gleichungen thun wollen.

Die *erste* dieser Gleichungen lautet dann:

$$C_v dT + (C_p - C_v)\,\frac{T}{v}\,dv = 0.$$

Diese Gleichung wollen wir durch T und C_v dividiren, und dann den Bruch $\frac{C_p}{C_v}$, wie oben, mit k bezeichnen, wodurch sie übergeht in:

$$\frac{dT}{T} + (k-1)\,\frac{dv}{v} = 0.$$

Hieraus ergiebt sich durch Integration:

$$\log T + (k-1)\log v = \text{Const.},$$

oder:

$$Tv^{k-1} = \text{Const.}$$

Bezeichnen wir die Anfangswerthe von T und v mit T_1 und v_1 und eliminiren dann die unbestimmte Constante, so kommt:

(43) $$\frac{T}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v}\right)^{k-1}.$$

Wendet man diese Gleichung z. B. auf atmosphärische Luft an, und setzt dabei $k = 1{,}410$, so kann man leicht die Temperaturänderung, welche irgend einer Volumenänderung entspricht, berechnen. Nimmt man z. B. an, es sei bei der Temperatur des Gefrierpunktes unter einem beliebigen Drucke eine Quantität Luft genommen, und sei in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle oder sehr schnell auf die Hälfte ihres Volumens zusammengedrückt, so hat man $T_1 = 273$ und $\frac{v_1}{v} = 2$ zu setzen, und es kommt also:

$$\frac{T}{273} = 2^{0{,}410} = 1{,}329,$$

woraus folgt:

$$T = 273 \,.\, 1{,}329 = 363,$$

oder, wenn t die vom Gefrierpunkte an gezählte Temperatur bedeutet:

$$t = T - 273 = 90^0.$$

Wenn man dieselbe Rechnung für die Zusammendrückungen auf $^1/_4$ und $^1/_{10}$ des ursprünglichen Volumens ausführt, so erhält man die Resultate, welche mit dem vorigen vereint in der nachstehenden kleinen Tabelle zusammengestellt sind:

$\frac{v}{v_1}$	$^1/_2$	$^1/_4$	$^1/_{10}$
$\frac{T}{273}$	1,329	1,765	2,570
T	363	482	702
t	90^0	209^0	429^0

Setzt man in der *zweiten* der Gleichungen (16) $dQ = 0$, so kommt:

$$C_p dT + (C_v - C_p)\frac{T}{p}dp = 0.$$

Diese Gleichung ist von derselben Form, wie die vorher behandelte, nur dass p an die Stelle von v getreten ist und die Grössen C_v und C_p vertauscht sind. Man muss also in ganz entsprechender Weise erhalten:

$$\frac{T}{T_1} = \left(\frac{p_1}{p}\right)^{\frac{1}{k}-1},$$

woraus folgt:

$$(44)\qquad \left(\frac{T}{T_1}\right)^k = \left(\frac{p}{p_1}\right)^{k-1}.$$

Die *letzte* der Gleichungen (16) endlich geht, wenn $dQ = 0$ gesetzt wird, in die schon im §. 5 angewandte Gleichung

$$\frac{C_v}{C_p - C_v} v\,dp + \frac{C_p}{C_p - C_v} p\,dv = 0$$

über, welche sich umformen lässt in:

$$\frac{dp}{p} + k\frac{dv}{v} = 0$$

und durch Integration giebt:

$$(45)\qquad \frac{p}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v}\right)^k.$$

§. 9. Bestimmung der äusseren Arbeit bei Volumenänderungen eines Gases.

Eine Grösse, welche bei der Ausdehnung der Gase noch speciell beachtet zu werden verdient, ist die dabei geleistete *äussere Arbeit*, deren Element durch die Gleichung (6) des vorigen Abschnittes bestimmt wird, nämlich:

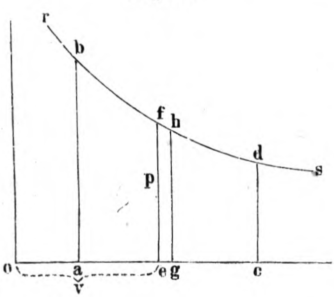
$$dW = p\,dv.$$

Diese Arbeit lässt sich in sehr anschaulicher Weise graphisch darstellen. Wir führen dazu ein rechtwinkeliges Coordinatensystem ein, dessen Abscisse das Volumen v und dessen Ordinate den Druck p bedeutet. Denkt man sich nun, dass p durch irgend eine Function von v ausgedrückt sei, nämlich:

$$p = f(v),$$

so ist diese Gleichung die Gleichung einer Curve, deren Ordinaten die zu den verschiedenen Werthen von v gehörigen Werthe von p darstellen, und welche wir kurz die *Druckcurve* nennen wollen.

Fig. 3.



In Fig. 3 möge rs diese Curve sein, so dass, wenn oe das in einem gewissen Momente stattfindende Volumen v bedeutet, dann die in e errichtete Ordinate ef den gleichzeitig stattfindenden Druck p darstellt. Bedeutet ferner die als unendlich klein angenommene Strecke eg ein Volumenelement dv, und wird in g ebenfalls die Ordinate gh errichtet, so entsteht dadurch ein unendlich schmales Paralleltrapez $efhg$, dessen Flächeninhalt die bei der unendlich kleinen Ausdehnung geleistete äussere Arbeit darstellt, und von dem Producte pdv nur um ein unendlich Kleines zweiter Ordnung, welches vernachlässigt werden kann, abweicht. Dasselbe gilt von jeder anderen unendlich kleinen Ausdehnung, und man sieht daraus, dass bei einer endlichen Ausdehnung, von dem durch die Abscisse oa repräsentirten Volumen v_1 bis zu dem durch oc repräsentirten Volumen v_2, die äussere Arbeit, für welche die Gleichung

$$W = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv \tag{46}$$

gilt, durch den Flächeninhalt des Vierecks $abdc$ dargestellt wird, welches durch das Abscissenstück ac, die beiden Ordinaten ab und cd und das Curvenstück bd begrenzt wird.

Um nun die in der vorstehenden Gleichung angedeutete Integration wirklich ausführen zu können, muss die Function von v, durch welche der Druck p bestimmt wird, bekannt sein. In dieser Beziehung wollen wir die oben schon betrachteten Fälle als Beispiele wählen.

Wir nehmen zunächst an, *der Druck p sei constant.* Dann ist die Druckcurve eine der Abscissenaxe parallele Gerade, und das Viereck $abdc$ ist somit ein Rechteck (Fig. 4), dessen Flächeninhalt

Fig. 4.

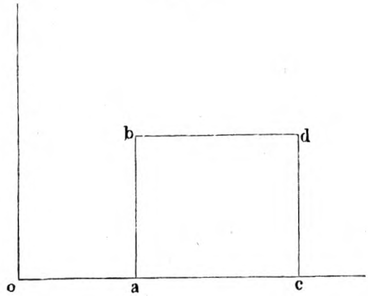
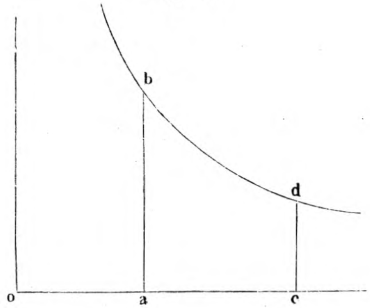


Fig. 5.



gleich dem Producte aus den Strecken ac und ab ist, und dem entsprechend erhält man aus (46), wenn der constante Druck mit p_1 bezeichnet wird:

$$W = p_1 (v_2 - v_1). \tag{47}$$

Die zweite Annahme möge sein, *dass bei der Ausdehnung des Gases die Temperatur constant bleibe.* Dann gilt für die Beziehung zwischen Druck und Volumen das Mariotte'sche Gesetz, welches durch die Gleichung

$$pv = \text{Const.}$$

ausgedrückt wird. Aus der Form dieser Gleichung sieht man, dass die Druckcurve für diesen Fall eine gleichseitige Hyperbel (Fig. 5) ist, welche die Coordinatenaxen zu Asymptoten hat. Eine Druckcurve solcher Art, welche der speciellen Bedingung, *dass die Temperatur constant sei*, entspricht, pflegt man eine *isothermische* Curve zu nennen.

Zur Ausführung der Integration wenden wir, gemäss der vorigen Gleichung, in welcher wir noch die Constante durch das Product $p_1 v_1$ ersetzen, für p den Werth $\frac{p_1 v_1}{v}$ an, und erhalten dann aus (46):

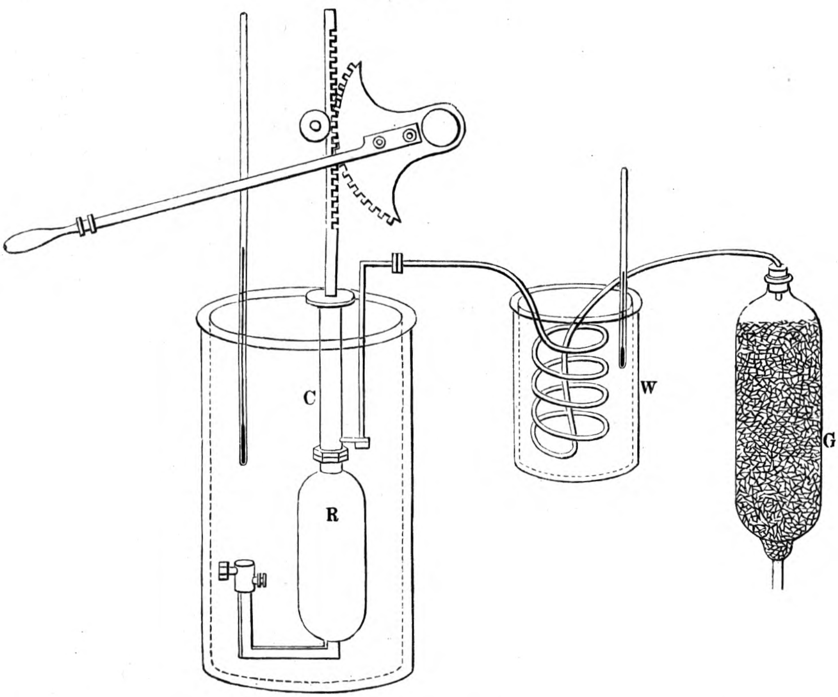
$$W = p_1 v_1 \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = p_1 v_1 \log \frac{v_2}{v_1}. \tag{48}$$

Man sieht, dass dieser Werth von W mit dem unter (42) für Q gegebenen übereinstimmt, was darin seinen Grund hat, dass das

Gas während einer bei constanter Temperatur stattfindenden Ausdehnung nur so viel Wärme aufnimmt, wie zu äusserer Arbeit verbraucht wird.

Die Gleichung (48) hat Joule bei einer seiner Bestimmungen des mechanischen Aequivalentes der Wärme angewandt. Er pumpte nämlich in einen festen Recipienten atmosphärische Luft bis zur zehnfachen oder zwanzigfachen Verdichtung ein. Dabei befand sich der Recipient und die Pumpe unter Wasser, so dass alle Wärme, welche beim Pumpen erzeugt wurde, in dem Wasser gemessen werden konnte. Der dabei angewandte Apparat ist in Fig. 6 abgebildet, in welcher R der Recipient und C die Pumpe

Fig. 6.



ist. Das Gefäss G diente, wie man leicht sieht, zum Austrocknen der Luft und das mit dem Spiralrohr versehene Gefäss W dazu, der Luft vor ihrem Eintritte in die Pumpe eine genau bekannte Temperatur zu geben. Von der im Calorimeter gemessenen Wärmemenge zog Joule den Theil ab, welcher nur durch die Reibung der Pumpe erzeugt war, und welchen er dadurch bestimmte, dass er die Pumpe eine ebenso lange Zeit unter demselben mittleren Druck, aber ohne Zutritt von äusserer Luft bewegte, und die dadurch entstehende Wärme beobachtete. Den nach Abzug derselben bleibenden Rest betrachtete er als die durch die Compression der Luft erzeugte Wärme, und diese verglich er mit der nach der Gleichung (48) berechneten, zur Compression verbrauchten Arbeit. Daraus ergab sich als Mittel von zwei Versuchsreihen der Werth 444 Kilogrammeter für das mechanische Aequivalent der Wärme.

Dieser Werth stimmt freilich mit dem durch Reibung des Wassers gefundenen Werthe 424 nicht ganz überein, was seinen Grund wohl in den grösseren Fehlerquellen bei den mit der Luft angestellten Versuchen hat. Immerhin war aber zu jener Zeit, wo der Satz, dass die zur Erzeugung einer gewissen Wärmemenge nöthige Arbeit unter allen Umständen gleich ist, noch nicht feststand, die Uebereinstimmung der auf ganz verschiedene Weisen gefundenen Werthe gross genug, um zur Bestätigung des Satzes mit beizutragen.

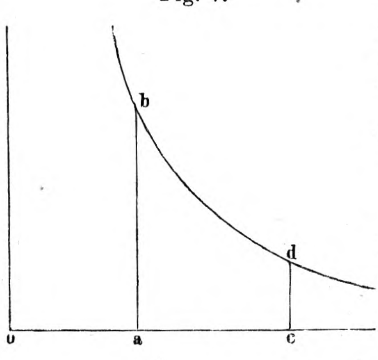
Die dritte Annahme zur Bestimmung der Arbeit möge sein, *dass das Gas in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle sein Volumen ändere*, oder, was auf dasselbe hinauskommt, *dass die Volumenänderung so schnell vor sich gehe, dass während der Zeit kein merkliches Zu- oder Abströmen von Wärme stattfinden könne.*

In diesem Falle wird die Beziehung zwischen Druck und Volumen durch die unter (45) gegebene Gleichung

$$\frac{p}{p_1} = \left(\frac{v_1}{v}\right)^k$$

ausgedrückt. Die dieser Gleichung entsprechende Druckcurve (Fig. 7) fällt steiler ab, als die in Fig. 5 dargestellte. Rankine hat die specielle Art von Druckcurven, welche der *Ausdehnung in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle* entspricht (von διαβαίνειν, hindurchgehen), *adiabatische* Curven genannt. Gibs dagegen hat vorgeschlagen (Trans. of the Connecticut Acad. Vol. II, p. 309), sie *isentropische* Curven zu nennen, weil bei dieser Ausdehnung die

Fig. 7.



Entropie, eine Grösse, von der weiter unten die Rede sein wird, constant bleibt. Dieser Benennungsweise will ich mich anschliessen, weil es sehr zweckmässig und auch allgemein üblich ist, derartige Curven nach derjenigen Grösse zu benennen, welche bei dem betreffenden Vorgange constant bleibt.

Um in diesem Falle die Integration auszuführen, setzen wir gemäss der vorigen Gleichung:

$$p = p_1 v_1{}^k \frac{1}{v^k},$$

wodurch (46) übergeht in:

$$W = p_1 v_1{}^k \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v^k} = \frac{p_1 v_1{}^k}{k-1} \left(\frac{1}{v_1{}^{k-1}} - \frac{1}{v_2{}^{k-1}}\right),$$

oder, anders geschrieben:

(49) $$W = \frac{p_1 v_1}{k-1} \left[1 - \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1}\right].$$

ABSCHNITT III.

Zweiter Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.

§. 1. Betrachtung eines Kreisprocesses von specieller Art.

Um den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie ableiten und beweisen zu können, wollen wir davon ausgehen, einen Kreisprocess von specieller Art in seinen einzelnen Theilen zu verfolgen und in der oben angegebenen Weise graphisch darzustellen.

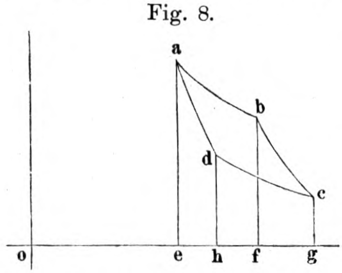
Zu dem letzteren Zwecke wollen wir annehmen, der Zustand des veränderlichen Körpers sei durch sein Volumen v und seinen Druck p bestimmt, und wollen, wie oben, ein rechtwinkeliges Coordinatensystem in der Ebene einführen, von welchem die Abscisse das Volumen und die Ordinate den Druck bedeutet. Dann entspricht jeder Punkt der Ebene einem gewissen Zustande des Körpers, in welchem sein Volumen und sein Druck dieselben Werthe haben, wie die Abscisse und die Ordinate des Punktes. Ferner wird jede Veränderung des Körpers durch eine Linie dargestellt, deren Anfangs- und Endpunkt den Anfangs- und Endzustand bestimmen, und deren Verlauf angiebt, in welcher Weise sich der Druck mit dem Volumen ändert.

Es sei nun in Fig. 8 der Anfangszustand des Körpers, von welchem der Kreisprocess beginnt, durch den Punkt a angegeben, indem die Abscisse $oe = v_1$ das Anfangsvolumen und die Ordinate $ea = p_1$ den Anfangsdruck bedeute. Durch diese beiden Grössen ist zugleich auch die Anfangstemperatur bestimmt, welche wir T_1 nennen wollen.

Nun soll der Körper sich zuerst ausdehnen, während seine Temperatur constant T_1 bleibt. Da er sich bei der Ausdehnung, wenn ihm dabei keine Wärme mitgetheilt würde, abkühlen müsste, so nehmen wir an, er sei mit einem als Wärmereservoir dienenden Körper K_1 in Verbindung gesetzt, welcher die Temperatur T_1 hat, und diese während des Processes nicht merklich ändert. Von diesem Körper soll der veränderliche Körper während der Ausdehnung so viel Wärme erhalten, dass auch er dieselbe Temperatur T_1 beibehält.

Die Curve, welche bei dieser Ausdehnung den Druck darstellt, ist ein Stück einer *isothermischen* Curve. Um bei der graphischen Darstellung dieser und den anderen noch vorkommenden Curven bestimmte Gestalten geben zu können, wollen wir, ohne die Betrachtung selbst auf einen bestimmten Körper zu beschränken, doch die Figur so zeichnen, wie sie sich für ein vollkommenes Gas gestaltet. Dann ist die isothermische Curve, wie schon oben erwähnt, eine gleichseitige Hyperbel, und wenn die Ausdehnung vom Volumen $oe = v_1$ bis zum Volumen $of = V_1$ geschieht, so erhalten wir von dieser gleichseitigen Hyperbel das Stück ab.

Fig. 8.



Nachdem das Volumen V_1 erreicht ist, denken wir uns den Körper K_1 fortgenommen, und lassen nun den veränderlichen Körper für sich allein seine Ausdehnung fortsetzen, ohne dass ihm Wärme mitgetheilt wird. Dann sinkt seine Temperatur und wir erhalten als Druckcurve eine *isentropische* Curve, welche steiler abfällt, als die isothermische Curve. Diese Ausdehnung möge bis zum Volumen $og = V_2$ vor sich gehen, wobei wir das Curvenstück bc erhalten. Die dabei erreichte niedrigere Temperatur möge T_2 heissen.

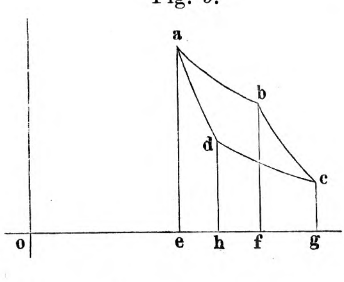
Von nun an soll der Körper wieder zusammengedrückt werden, um ihn wieder in sein ursprüngliches Volumen zu bringen. Zunächst möge eine Zusammendrückung bei der constanten Temperatur T_2 stattfinden, wozu wir uns den veränderlichen Körper mit einem als Wärmereservoir dienenden Körper K_2 von der Temperatur T_2 in Verbindung gesetzt denken, an welchen er während der Zusammendrückung so viel Wärme abgiebt, dass er die Temperatur T_2 beibehält. Die dieser Zusammendrückung entsprechende Druckcurve ist wieder eine isothermische Curve und speciell für ein vollkommenes Gas eine andere gleichseitige Hyperbel, von welcher wir bei der Volumenabnahme bis $oh = v_2$ das Stück cd erhalten.

Die letzte Zusammendrückung endlich, welche den veränderlichen Körper wieder in sein anfängliches Volumen bringt, soll ohne den Körper K_2 stattfinden, so dass also die Temperatur steigt, wobei dann der Druck nach einer isentropischen Curve wächst. Wir wollen nun annehmen, das Volumen $oh = v_2$, bis zu welchem die erste Zusammendrückung geschah, sei so gewählt, dass die von diesem Volumen beginnende und bis zum Volumen $oe = v_1$ fortschreitende Zusammendrückung gerade ausreiche, um die Temperatur wieder von T_2 auf T_1 zu erhöhen. Wenn dann zugleich mit dem anfänglichen Volumen auch die anfängliche Temperatur erreicht wird, muss auch der Druck wieder den anfänglichen Werth annehmen, und die letzte Druckcurve muss daher gerade den Punkt a treffen. Indem somit der Körper zu seinem durch a angedeuteten ursprünglichen Zustande wieder zurückgekehrt ist, ist der Kreisprocess vollendet.

§. 2. Resultat des Kreisprocesses.

Bei den beiden im Kreisprocesse vorkommenden Ausdehnungen des veränderlichen Körpers muss der äussere Druck überwunden werden, und es wird daher äussere Arbeit geleistet, und bei den Zusammendrückungen wird umgekehrt äussere Arbeit verbraucht. Diese Arbeitsgrössen sind unmittelbar aus der hier wieder abgedruckten Figur ersichtlich. Die bei der Ausdehnung ab geleistete Arbeit wird durch das Viereck $eabf$ dargestellt, und ebenso die bei der Ausdehnung bc geleistete durch das Viereck $fbcg$. Ferner wird die bei der Zusammendrückung cd verbrauchte Arbeit durch das Viereck $gcdh$ und die bei der Zusammendrückung da verbrauchte Arbeit durch das Viereck $hdae$

Fig. 9.



dargestellt. Die letzten beiden Arbeitsgrössen sind wegen der bei den Zusammendrückungen herrschenden niedrigeren Temperatur und des dadurch bedingten geringeren Druckes kleiner, als die beiden ersten, und wenn wir sie von diesen abziehen, so bleibt ein Ueberschuss an geleisteter äusserer Arbeit, welcher durch das Viereck $abcd$ dargestellt wird, und welchen wir mit W bezeichnen wollen.

Dieser gewonnenen äusseren Arbeit muss, gemäss der Gleichung (5 a) des ersten Abschnittes, eine Menge Q von verbrauchter Wärme entsprechen, welche ihr an Werth gleich ist. Der veränderliche Körper erhielt aber während der ersten, durch ab dargestellten Ausdehnung, welche in Verbindung mit dem Körper K_1 stattfand, von diesem eine gewisse Wärmemenge, welche wir Q_1 nennen wollen, und während der ersten, durch cd dargestellten Zusammendrückung, welche in Verbindung mit dem Körper K_2 stattfand, gab er an diesen eine gewisse Wärmemenge ab, welche Q_2 heissen möge. Während der zweiten Ausdehnung bc und der zweiten Zusammendrückung da wurde dem veränderlichen Körper weder Wärme mitgetheilt noch entzogen. Da nun während des ganzen Kreisprocesses eine gewisse Wärmemenge Q zu Arbeit verbraucht ist, so muss die Wärmemenge Q_1, welche der veränderliche Körper empfangen hat, grösser sein, als die Wärmemenge Q_2, welche er wieder abgegeben hat, so dass die Differenz $Q_1 - Q_2$ gleich Q ist.

Demgemäss können wir setzen:

$$Q_1 = Q_2 + Q, \tag{1}$$

und können somit in der Wärmemenge Q_1, welche der veränderliche Körper von dem Körper K_1 erhalten hat, zwei Theile unterscheiden, deren einer Q in Arbeit verwandelt ist, während der andere Q_2 als Wärme an den Körper K_2 wieder abgegeben ist. Da in allen übrigen Beziehungen zu Ende des Kreisprocesses wieder der ursprüngliche Zustand hergestellt ist, und folglich jede Veränderung, welche in einem Theile des Kreisprocesses stattgefunden hat, durch eine entgegengesetzte in einem anderen Theile des Kreisprocesses eingetretene Veränderung wieder aufgehoben ist, so können wir das Resultat des Kreisprocesses schliesslich so aussprechen. *Die eine aus dem Körper K_1 stammende Wärmemenge Q ist in Arbeit verwandelt, und die andere Wärmemenge Q_2 ist aus dem Körper K_1 in den kälteren Körper K_2 übergegangen.*

Wir können den ganzen vorher beschriebenen Kreisprocess auch in umgekehrter Weise vor sich gehen lassen. Indem wir wieder von dem durch den Punkt a angedeuteten Zustande ausgehen, bei welchem der veränderliche Körper das Volumen v_1 und die Temperatur T_1 hat, denken wir uns, dass er zuerst ohne Mittheilung von Wärme sich bis zum Volumen v_2 ausdehne, und somit die Curve ad beschreibe, wobei seine Temperatur von T_1 bis T_2 sinke; dass er sodann in Verbindung mit dem Körper K_2 und daher bei der constanten Temperatur T_2 sich von v_2 bis V_2 ausdehne und die Curve dc beschreibe, wobei er von dem Körper K_2 Wärme empfange; dass er darauf ohne Entziehung von Wärme von V_2 bis V_1 zusammengedrückt werde und die Curve cb beschreibe, wobei seine Temperatur von T_2 bis T_1 steige, und dass er endlich in Verbindung mit dem Körper K_1 bei der constanten Temperatur T_1 und unter Abgabe von Wärme an K_1 von dem Volumen V_1 bis zum Anfangsvolumen v_1 zusammengedrückt werde und die Curve ba beschreibe.

Bei diesem umgekehrten Processe sind die durch die Vierecke $eadh$ und $hdcg$ dargestellten Arbeitsgrössen geleistete oder positive und die durch die Vierecke $gcbf$ und $fbae$ dargestellten Arbeitsgrössen verbrauchte oder negative. Die verbrauchten sind also grösser wie die geleisteten, und somit ist der durch das Viereck $abcd$ dargestellte Rest in diesem Falle *verbrauchte* Arbeit.

Ferner hat der veränderliche Körper von dem Körper K_2 die Wärmemenge Q_2 empfangen und an den Körper K_1 die Wärmemenge $Q_1 = Q_2 + Q$ abgegeben. Von den beiden Theilen, aus denen Q_1 besteht, entspricht der eine Q der verbrauchten Arbeit und ist durch dieselbe entstanden, während der andere Q_2 von dem Körper K_2 zum Körper K_1 übertragen ist. Wir können somit das Resultat des umgekehrten Kreisprocesses folgendermaassen zusammenfassen. *Die Wärmemenge Q ist durch Arbeit entstanden und an den Körper K_1 abgegeben, und die Wärmemenge Q_2 ist aus dem kälteren Körper K_2 in den wärmeren Körper K_1 übergegangen.*

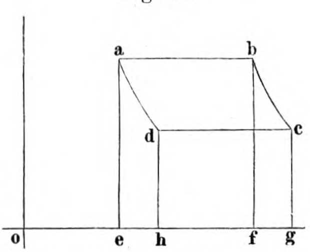
§. 3. Kreisprocess eines aus Flüssigkeit und Dampf bestehenden Körpers.

Da wir in den vorigen Paragraphen, obwohl wir bei der Besprechung des Kreisprocesses keine beschränkende Annahme über die Natur des veränderlichen Körpers machten, doch die graphische

Darstellung des Processes so ausgeführt haben, wie sie einem vollkommenen Gase entspricht, so wird es vielleicht zweckmässig sein, für einen Körper von anderer Art den Kreisprocess noch einmal zu betrachten, um zu sehen, wie seine äussere Gestaltung sich mit der Natur des Körpers ändern kann. Wir wollen nämlich einen solchen Körper zur Betrachtung auswählen, welcher nicht in allen seinen Theilen einen und denselben Aggregatzustand hat, sondern zum Theil flüssig, zum Theil dampfförmig im Maximum der Dichtigkeit ist.

Es sei also in einem ausdehnsamen Gefässe eine Flüssigkeit enthalten, welche aber nur einen Theil des Raumes ausfülle und den übrigen Theil für den Dampf freilasse, der die Dichte hat, welche der stattfindenden Temperatur T_1 als Maximum entspricht. Das Gesammtvolumen beider sei in Fig. 10 durch die Abscisse oe und der Druck des Dampfes durch die Ordinate ea dargestellt. Nun gebe das Gefäss dem Drucke nach, und erweitere sich, während Flüssigkeit und Dampf mit einem

Fig. 10.



Körper K_1 von der constanten Temperatur T_1 in Berührung seien. So wie der Raum grösser wird, verdampft mehr Flüssigkeit, aber die dabei verbrauchte Wärme wird immer wieder vom Körper K_1 ersetzt, so dass die Temperatur und mit ihr auch der Druck des Dampfes ungeändert bleiben. Die auf diese Ausdehnung bezügliche isothermische Curve ist also eine der Abscissenaxe parallele Gerade. Wenn auf diese Weise das Gesammtvolumen von oe bis of angewachsen ist, so ist dabei eine äussere Arbeit erzeugt, die durch das Rechteck $eabf$ dargestellt wird. — Jetzt nehme man den Körper K_1 fort, und lasse das Gefäss sich noch mehr erweitern, während weder Wärme hinein noch heraus kann. Dabei wird theils der vorhandene Dampf sich ausdehnen, theils neuer entstehen, und demzufolge wird die Temperatur sinken und somit auch der Druck abnehmen. Dieses setze man fort, bis die Temperatur aus T_1 in T_2 übergegangen ist, wobei das Volumen og erreicht werde. Wird die während dieser Ausdehnung stattfindende Druckabnahme durch die Curve bc, welche eine isentropische Curve ist, dargestellt, so ist die dabei erzeugte äussere Arbeit $= fbcg$.

Nun drücke man das Gefäss zusammen, um die Flüssigkeit mit dem Dampfe wieder auf ihr ursprüngliches Gesammtvolumen oe zurückzubringen; und zwar geschehe diese Zusammendrückung zum Theil in Berührung mit dem Körper K_2 von der Temperatur T_2, auf den alle bei der Condensation des Dampfes entstehende Wärme übergehe, so dass die Temperatur constant $= T_2$ bleibe, zum Theil ohne diesen Körper, so dass die Temperatur steige, und man richte es so ein, dass die erste Zusammendrückung nur so weit (bis oh) fortgesetzt werde, dass der dann noch bleibende Raum he gerade hinreiche, um die Temperatur wieder von T_2 bis T_1 zu erhöhen. Während der ersten Volumenverringerung bleibt der Druck unveränderlich $= gc$, und die dabei verbrauchte äussere Arbeit ist gleich dem Rechtecke $gcdh$. Während der letzten Volumenverringerung nimmt der Druck zu und werde dargestellt durch die isentropische Curve da, welche gerade im Punkte a enden muss, da der ursprünglichen Temperatur T_1 auch wieder der ursprüngliche Druck ea entsprechen muss. Die zuletzt verbrauchte äussere Arbeit ist $= hdae$.

Am Schlusse der Operation sind Flüssigkeit und Dampf wieder in ihrem ursprünglichen Zustande und der Kreisprocess ist somit vollendet. Der Ueberschuss der positiven über die negative äussere Arbeit, also die während des Kreisprocesses im Ganzen gewonnene äussere Arbeit W wird wieder durch das Viereck $abcd$ dargestellt. Dieser Arbeit muss der Verbrauch einer ihr gleichen Wärmemenge Q entsprechen, und wenn wir daher die während der Ausdehnung mitgetheilte Wärme wieder mit Q_1 und die während der Zusammendrückung entzogene Wärme mit Q_2 bezeichnen, so ist Q_1 gleich $Q_2 + Q$ zu setzen und das Endresultat des Kreisprocesses besteht daher auch hier darin, dass die Wärmemenge Q in Arbeit verwandelt, und die Wärmemenge Q_2 aus dem wärmeren Körper K_1 in den kälteren Körper K_2 übergegangen ist.

Auch dieser Kreisprocess kann umgekehrt ausgeführt werden, wobei dann die Wärmemenge Q durch Arbeit erzeugt und an den Körper K_1 abgegeben, und die Wärmemenge Q_2 vom kälteren Körper K_2 zum wärmeren Körper K_1 übertragen wird.

Ebenso kann man mit verschiedenen anderen veränderlichen Körpern Kreisprocesse dieser Art, die graphisch durch zwei isothermische und zwei isentropische Curven dargestellt werden, ausführen, wobei zwar die Form der Curven von der Natur des veränderlichen Körpers abhängt, aber das Resultat des Processes immer in gleicher Weise darin besteht, dass Eine Wärmemenge in Arbeit verwandelt oder durch Arbeit erzeugt wird, und eine andere Wärmemenge aus einem wärmeren in einen kälteren Körper, oder umgekehrt, übergeht.

Es lässt sich nun die Frage stellen, *ob die in Arbeit verwandelte oder durch Arbeit erzeugte Wärmemenge zu derjenigen Wärmemenge, welche aus dem wärmeren in den kälteren Körper oder umgekehrt übergeht, in einem allgemein gültigen Verhältnisse steht, oder ob das zwischen ihnen obwaltende Verhältniss je nach der Natur des veränderlichen Körpers, welcher den Vorgang vermittelt, verschieden ist.*

§. 4. Carnot's Ansicht über die in einem Kreisprocesse geleistete Arbeit.

S. Carnot, welcher zuerst darauf aufmerksam geworden war, dass bei der Hervorbringung von mechanischer Arbeit Wärme aus einem wärmeren in einen kälteren Körper übergeht, und dass umgekehrt durch Verbrauch von mechanischer Arbeit Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper geschafft werden kann, und welcher auch den vorher beschriebenen einfachen Kreisprocess ersonnen hat (der dann von Clapeyron zuerst graphisch dargestellt ist), hat sich von dem ursächlichen Zusammenhange jener Vorgänge eine eigenthümliche Ansicht gebildet [1]).

Zu seiner Zeit war noch allgemein jene schon oben besprochene Vorstellung verbreitet, dass die Wärme ein besonderer Stoff sei, welcher in einem Körper in grösserer oder geringerer Quantität vorhanden sein könne, und dadurch die Verschiedenheiten der Temperatur bedinge. Dieser Vorstellung gemäss war man der Meinung, dass die Wärme wohl die Art ihrer Vertheilung ändern könne, indem sie aus einem Körper in einen anderen übergehe, und dass sie ferner in verschiedenen Zuständen existiren könne, die man mit den Worten „latent" und „frei" bezeichnete; dass aber die Quantität der im Ganzen vorhandenen Wärme sich weder vermehren noch vermindern lasse, da ein Stoff nicht neu erzeugt und nicht vernichtet werden könne.

Dieser Meinung war auch Carnot und er betrachtete es daher als selbstverständlich, dass die Wärmemengen, welche der

---

1) *Reflexions sur la puissance motrice du feu. Paris 1824.*

veränderliche Körper während eines Kreisprocesses von Aussen aufnimmt und nach Aussen abgiebt, unter einander gleich seien, so dass sie sich gegenseitig aufheben. Er spricht dieses sehr bestimmt auf S. 37 seines Buches aus, wo er sagt: „Nous supposerons . . . . . que les quantités de chaleur absorbées et dégagées dans ses diverses transformations sont exactement compensées. Ce fait n'a jamais été révoqué en doute; il a été d'abord admis sans reflexion et vérifié ensuite dans beaucoup de cas par les expériences, du calorimètre. Le nier, ce serait renverser toute la théorie de la chaleur, à laquelle il sert de base."

Da hiernach die Quantität der vorhandenen Wärme nach dem Kreisprocesse dieselbe sein sollte, wie vor demselben, und da doch ein Gewinn an Arbeit vorlag, so suchte Carnot diesen letzteren aus dem Herabsinken der Wärme von einer höheren zu einer tieferen Temperatur zu erklären. Er verglich diesen absteigenden Wärmeübergang, welcher besonders bei der Dampfmaschine augenfällig ist, wo das Feuer Wärme an den Dampfkessel abgiebt und das Kühlwasser des Condensators umgekehrt Wärme empfängt, mit dem Herabsinken des Wassers von einer höheren zu einer tieferen Stelle, wodurch eine Maschine in Bewegung gesetzt und somit Arbeit geleistet werden kann. Demgemäss wendet er auf S. 28 seines Buches, nachdem er den Ausdruck „la chute d'eau" gebraucht hat, in entsprechender Weise für das Herabsinken der Wärme von einer höheren zu einer tieferen Temperatur den Ausdruck „la chute du calorique" an.

Von dieser Betrachtung ausgehend, stellte er den Satz auf, dass die Grösse der geleisteten Arbeit zu dem gleichzeitig stattfindenden Wärmeübergange, d. h. zu der Quantität der übergehenden Wärme und den Temperaturen der Körper, zwischen denen sie übergeht, in einer gewissen allgemein gültigen Beziehung stehen müsse, welche von der Natur desjenigen Stoffes, durch welchen die Arbeitsleistung und der Wärmeübergang vermittelt wird, unabhängig sei. Sein Beweis für die Nothwendigkeit einer solchen bestimmten Beziehung stützt sich auf den Grundsatz, *dass es unmöglich sei, bewegende Kraft aus Nichts zu schaffen*, oder mit anderen Worten, *dass ein Perpetuum-Mobile unmöglich sei.*

Diese Betrachtungsweise stimmt aber mit unseren jetzigen Anschauungen nicht überein, indem wir vielmehr annehmen, dass zur Hervorbringung von Arbeit eine entsprechende Menge Wärme verbraucht werde, und dass demnach die während des Kreisprocesses nach Aussen abgegebene Wärmemenge geringer sei, als die von Aussen aufgenommene. Wenn nun aber zur Hervorbringung von Arbeit Wärme verbraucht wird, so kann natürlich, mag neben dem Verbrauche von Wärme noch gleichzeitig ein Uebergang einer anderen Wärmemenge von einem wärmeren zu einem kälteren Körper stattfinden, oder nicht, doch keinesfalls davon die Rede sein, dass die Arbeit aus Nichts entstanden sei. Demnach bedurfte nicht nur der Satz, welchen Carnot ausgesprochen hatte, einer Aenderung, sondern es musste auch für den Beweis eine andere Basis gesucht werden, als diejenige, auf welche Carnot den seinigen gegründet hatte.

§. 5. Ein neuer Grundsatz in Bezug auf die Wärme.

Verschiedene Betrachtungen über das Verhalten und die Natur der Wärme hatten mich zu der Ueberzeugung geführt, dass das bei der Wärmeleitung und der gewöhnlichen Wärmestrahlung hervortretende Bestreben der Wärme von wärmeren zu kälteren Körpern überzugehen, und dadurch die bestehenden Temperaturdifferenzen auszugleichen, so innig mit ihrem ganzen Wesen verknüpft sei, dass es sich unter allen Umständen geltend machen müsse. Ich stellte daher folgenden Satz als Grundsatz auf:

Die Wärme kann nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen.

Die hierin vorkommenden Worte „von selbst“, welche der Kürze wegen angewandt sind, bedürfen, um vollkommen verständlich zu sein, noch einer Erläuterung, welche ich in meinen Abhandlungen an verschiedenen Orten gegeben habe. Zunächst soll darin ausgedrückt sein, dass durch Leitung und Strahlung die Wärme sich nie in dem wärmeren Körper auf Kosten des kälteren noch mehr anhäufen kann. Dabei soll dasjenige, was in dieser Beziehung über die Strahlung schon früher bekannt war, auch auf solche Fälle ausgedehnt werden, wo durch Brechung oder Reflexion die Richtung der Strahlen irgend wie geändert, und dadurch eine Concentration derselben bewirkt wird. Ferner soll der Satz sich auch auf solche Processe beziehen, die aus mehreren verschiedenen Vorgängen zusammengesetzt sind, wie z. B. Kreisprocesse der oben beschriebenen Art. Durch einen solchen Process kann allerdings (wie wir es bei der umgekehrten Ausführung des obigen Kreisprocesses gesehen haben), Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übertragen werden; unser Satz soll aber ausdrücken, dass dann gleichzeitig mit diesem Wärmeübergange aus dem kälteren in den wärmeren Körper entweder ein entgegengesetzter Wärmeübergang aus einem wärmeren in einen kälteren Körper stattfinden oder irgend eine sonstige Veränderung eintreten muss, welche die Eigenthümlichkeit hat, dass sie nicht rückgängig werden kann, ohne ihrerseits, sei es unmittelbar oder mittelbar, einen solchen entgegengesetzten Wärmeübergang zu veranlassen. Dieser gleichzeitig stattfindende entgegengesetzte Wärmeübergang oder die sonstige Veränderung, welche einen entgegengesetzten Wärmeübergang zur Folge hat, ist dann als *Compensation* jenes Wärmeüberganges von dem kälteren zum wärmeren Körper zu betrachten, und unter Anwendung dieses Begriffes kann man die Worte „von selbst" durch die Worte „ohne Compensation" ersetzen, und den obigen Satz so aussprechen:

Ein Wärmeübergang aus einem kälteren in einen wärmeren Körper kann nicht ohne Compensation stattfinden.

Dieser von mir als Grundsatz hingestellte Satz hat viele Anfechtungen erfahren, und ich habe ihn daher zu wiederholten Malen vertheidigen müssen, wobei ich immer nachweisen konnte, dass die Einwände nur dadurch veranlasst waren, dass die Erscheinungen, in welchen man einen uncompensirten Wärmeübergang aus einem kälteren in einen wärmeren Körper zu finden geglaubt hatte, unrichtig aufgefasst waren. Es würde aber an dieser Stelle den Gang unserer Betrachtungen zu sehr unterbrechen, wenn ich die Einwände und ihre Widerlegungen hier mittheilen wollte. Ich will daher bei den hier folgenden Auseinandersetzungen den Satz, welcher gegenwärtig, wie ich glaube, von den meisten Physikern als richtig anerkannt wird, einfach als einen Grundsatz in Anwendung bringen, so wie ich es in meinen Abhandlungen gethan habe, und behalte mir vor, weiter unten auf die über ihn geführten Discussionen noch etwas näher einzugehen.

§. 6. Beweis, dass das Verhältniss zwischen der in Arbeit verwandelten Wärme und der übergegangenen Wärme von der Natur des vermittelnden Stoffes unabhängig ist.

Unter Annahme des vorstehenden Grundsatzes lässt sich beweisen, dass zwischen der Wärmemenge Q, welche in einem Kreisprocesse der oben beschriebenen Art in Arbeit verwandelt (oder bei der umgekehrten Ausführung des Processes durch Arbeit erzeugt) wird, und der Wärmemenge Q_2, welche aus einem wärmeren in einen kälteren Körper (oder umgekehrt) übergeht, ein Verhältniss besteht, welches von der Natur des veränderlichen Körpers, der die Verwandlung und den Uebergang vermittelt, unabhängig ist, dass also, wenn unter Anwendung derselben Wärmereservoire K_1 und K_2 mit verschiedenen veränderlichen Körpern Kreisprocesse ausgeführt werden, dann das Verhältniss $\frac{Q}{Q_2}$ bei allen gleich ist.

Denkt man sich die Kreisprocesse ihrer Grösse nach immer so eingerichtet, dass die Wärmemenge Q, welche in Arbeit verwandelt wird, einen bestimmten Werth hat, so handelt es sich nur noch um die Grösse der übergegangenen Wärmemenge Q_2, und der Satz, welcher bewiesen werden soll, lautet dann: *wenn bei Anwendung zweier verschiedener veränderlicher Körper die in Arbeit verwandelte Wärmemenge Q gleich ist, so muss auch die übergegangene Wärmemenge Q_2 gleich sein.*

Angenommen, es gebe zwei Körper C und C' (z. B. das oben betrachtete Gas und die aus Flüssigkeit und Dampf bestehende Masse), für welche, bei gleichem Werthe von Q, die übergegangenen Wärmemengen verschiedene Werthe haben, die mit Q_2 und Q'_2 bezeichnet werden mögen, und von denen Q'_2 grösser als Q_2 sei, so können wir in folgender Weise verfahren. Zuerst lassen wir den Körper C den Kreisprocess in dem Sinne durchmachen, dass die Wärmemenge Q in Arbeit verwandelt und die Wärmemenge Q_2 von K_1 nach K_2 übergeführt wird. Darauf lassen wir den Körper C' den Kreisprocess im umgekehrten Sinne durchmachen, wobei die Wärmemenge Q durch Arbeit erzeugt und die Wärmemenge Q'_2 von K_2 nach K_1 übergeführt wird.

Die beiden hierbei vorkommenden Verwandlungen aus Wärme in Arbeit und aus Arbeit in Wärme heben sich gegenseitig auf, denn, nachdem im ersten Kreisprocesse die Wärmemenge Q, welche aus dem Körper K_1 stammt, in Arbeit verwandelt ist, kann man sich denken, dass eben diese Arbeit im zweiten Kreisprocesse wieder verbraucht wurde, um die Wärmemenge Q zu erzeugen, die dann wieder an den Körper K_1 abgegeben ist. Auch im Uebrigen befindet sich zu Ende der beiden Operationen Alles wieder im ursprünglichen Zustande, mit Ausnahme Einer Veränderung, die übrig geblieben ist. Da nämlich die von K_2 zu K_1 übergegangene

Wärmemenge Q'_2 der Annahme nach grösser ist, als die von K_1 zu K_2 übergegangene Wärmemenge Q_2, so heben sich diese beiden Wärmeübergänge nicht vollständig auf, sondern es ist schliesslich die durch die Differenz $Q'_2 - Q_2$ dargestellte Wärmemenge von K_2 zu K_1 übergegangen. Wir gelangen also zu dem Resultate, dass ein Wärmeübergang aus einem kälteren in einen wärmeren Körper ohne eine sonstige, als Compensation dienende Veränderung stattgefunden habe. Da dies dem Grundsatze widerspricht, so muss die Annahme, dass Q'_2 grösser als Q_2 sei, unrichtig sein.

Würden wir die andere Annahme machen, dass Q'_2 kleiner als Q_2 sei, so könnten wir uns denken, dass der Körper C' den Kreisprocess im ersten Sinne und der Körper C im umgekehrten Sinne durchmache. Dann würden wir zu dem Resultate gelangen, dass die Wärmemenge $Q_2 - Q'_2$ ohne Compensation vom kälteren Körper K_2 zum wärmeren Körper K_1 übergegangen sei, was abermals dem Grundsatze widerspräche.

Wenn demnach Q'_2 weder grösser noch kleiner als Q_2 sein kann, so müssen beide gleich sein, womit der obige Satz bewiesen ist.

Wir wollen nun dem auf diese Weise gewonnenen Resultate noch eine für die folgenden Entwickelungen möglichst bequeme mathematische Form geben. Da der Bruch $\frac{Q}{Q_2}$ von der Natur des veränderlichen Körpers unabhängig ist, so kann er nur noch von den Temperaturen der beiden als Wärmereservoire dienenden Körper K_1 und K_2 abhängen. Dasselbe gilt natürlich auch von der Summe $1 + \frac{Q}{Q_2}$, und, da wir ferner schreiben können:

$$1 + \frac{Q}{Q_2} = \frac{Q_2 + Q}{Q_2} = \frac{Q_1}{Q_2},$$

so können wir den letzten Bruch, welcher das Verhältniss zwischen der aufgenommenen und der abgegebenen Wärme dargestellt, zur weiteren Betrachtung auswählen, und das gewonnene Resultat dahin ausdrücken, *dass der Bruch* $\frac{Q_1}{Q_2}$ *nur von den Temperaturen* T_1 *und* T_2 *abhängen kann.* Demgemäss bilden wir die Gleichung:

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \Phi\,(T_1, T_2), \tag{2}$$

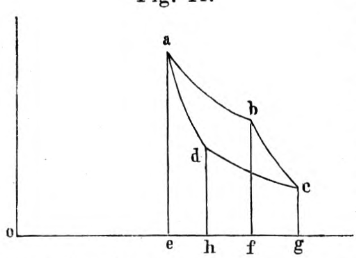
worin $\Phi(T_1, T_2)$ eine Function der beiden Temperaturen bedeuten soll, welche von der Natur des veränderlichen Körpers unabhängig ist.

§. 7. Bestimmung der Function $\Phi(T_1, T_2)$.

Der Umstand, dass die in der Gleichung (2) vorkommende Function der beiden Temperaturen von der Natur des veränderlichen Körpers unabhängig ist, giebt uns ein Mittel an die Hand, diese Function zu bestimmen, denn sobald für irgend einen Körper die Form der Function gefunden ist, kann diese Form als die allgemein gültige betrachtet werden.

Unter den verschiedenen Körperclassen eignen sich nun ganz besonders die vollkommenen Gase zu einer solchen Bestimmung, weil deren Gesetze am genauesten bekannt sind. Wir wollen daher einen mit einem vollkommenen Gase ausgeführten Kreisprocess betrachten, wie er schon in der zu §. 1 gehörigen Fig. 8, welche hier noch einmal Platz finden möge, graphisch dargestellt ist, indem damals bei der Construction der Figur beispielsweise ein vollkommenes Gas als veränderlicher Körper angenommen wurde.

Fig. 11.



Die in diesem Kreisprocesse vorkommenden Wärmemengen Q_1 und Q_2, welche das Gas bei der Ausdehnung ab (Fig. 11) aufnimmt und bei der Zusammendrückung cd abgiebt, wollen wir berechnen und unter einander vergleichen.

Dazu müssen wir unsere Aufmerksamkeit zunächst auf die durch die Abscissen oe, oh, of und og dargestellten und mit v_1, v_2, V_1 und V_2 bezeichneten Volumina richten, um die zwischen ihnen bestehende Beziehung abzuleiten.

Die durch oe und oh dargestellten Volumina v_1 und v_2 bilden die Grenzen derjenigen Volumenänderung, auf welche die isentropische Curve ad sich bezieht, und welche man nach Belieben als Ausdehnung oder als Zusammendrückung geschehen lassen kann. Eine solche Volumenänderung, bei welcher das Gas keine Wärme empfängt oder abgiebt, haben wir schon in §. 8 des vorigen Abschnittes behandelt, und haben folgende dort unter (43) gegebene Gleichung gefunden:

$$\frac{T}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v}\right)^{k-1},$$

und wenn wir für unseren gegenwärtigen Fall die Endtemperatur und das Endvolumen mit T_2 und v_2 bezeichnen, so erhalten wir:

$$(3) \qquad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{v_1}{v_2}\right)^{k-1}$$

Ganz ebenso erhalten wir bei Betrachtung der durch die isentropische Curve *bc* dargestellten Volumenänderung:

$$(4) \qquad \frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1}$$

Aus der Vereinigung dieser beiden Gleichungen ergiebt sich:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{v_1}{v_2},$$

oder umgeschrieben:

$$(5) \qquad \frac{V_1}{v_1} = \frac{V_2}{v_2}.$$

Nun wenden wir uns zu der durch die isothermische Curve *ab* dargestellten Volumenänderung, welche bei der constanten Temperatur T_1 zwischen den Grenzen v_1 und V_1 vor sich geht. Die bei einer solchen Volumenänderung aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge haben wir auch schon im §. 8 des vorigen Abschnittes bestimmt, und gemäss der dort unter (41) gegebenen Gleichung können wir für unseren gegenwärtigen Fall setzen:

$$(6) \qquad Q_1 = R\,T_1 \log \frac{V_1}{v_1}.$$

Ebenso haben wir für die durch die isothermische Curve *dc* dargestellte Volumenänderung, welche bei der Temperatur T_2 zwischen den Grenzen v_2 und V_2 stattfindet, zu setzen:

$$(7) \qquad Q_2 = R\,T_2 \log \frac{V_2}{v_2}.$$

Wenn wir diese beiden Gleichungen durch einander dividiren, und dabei die Gleichung (5) berücksichtigen, so erhalten wir das gesuchte Verhältniss zwischen Q_1 und Q_2, nämlich:

$$(8) \qquad \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}.$$

Hierdurch ist die in (2) vorkommende Function der beiden Temperaturen bestimmt, indem wir, um jene Gleichung mit der vorstehenden in Uebereinstimmung zu bringen, setzen müssen:

$$(9) \qquad \Phi(T_1, T_2) = \frac{T_1}{T_2}.$$

Die nun an die Stelle von (2) tretende bestimmtere Gleichung (8), welche sich auch in der Form

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0 \tag{10}$$

schreiben lässt, wollen wir äusserlich noch etwas umändern, indem wir die in dem Kreisprocesse vorkommenden Wärmemengen, welche bisher als absolute Grössen behandelt wurden, und bei denen der Unterschied, dass die eine *aufgenommene* und die andere *abgegebene* Wärme ist, in Worten ausgedrückt wurde, dadurch von einander unterscheiden, dass wir sie als positive und negative Grössen behandeln. Es ist nämlich für die Rechnung bequemer, immer nur von aufgenommener Wärme zu sprechen, und abgegebene Wärmemengen als aufgenommene negative Wärmemengen zu betrachten. Wenn wir demgemäss sagen, der veränderliche Körper habe während des Kreisprocesses die Wärmemengen Q_1 und Q_2 aufgenommen, so müssen wir unter Q_2 eine negative Grösse verstehen, nämlich die Grösse, welche bisher durch $-\ Q_2$ dargestellt wurde. Dadurch geht die Gleichung (10) über in:

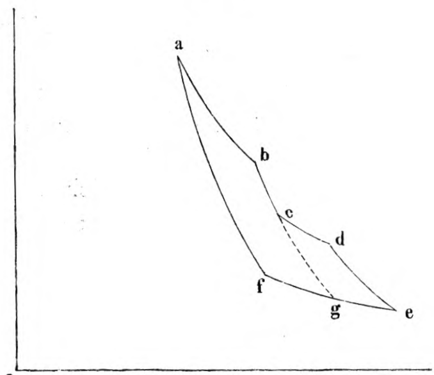
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = 0. \tag{11}$$

§. 8. Complicirtere Kreisprocesse.

Bisher haben wir uns auf solche Kreisprocesse beschränkt, in denen die Aufnahme von positiven und negativen Wärmemengen nur bei *zwei* Temperaturen stattfindet. Derartige Kreisprocesse wollen wir von jetzt an kurz *einfache Kreisprocesse* nennen. Wir müssen nun aber auch solche Kreisprocesse betrachten, in denen die Aufnahme von positiven und negativen Wärmemengen bei mehr als zwei Temperaturen stattfindet.

Zunächst möge ein Kreisprocess mit *drei* Aufnahmetemperaturen betrachtet werden, welcher umstehend graphisch dargestellt ist durch die Figur *a b c d e f a*, die, wie die früheren, aus lauter isothermischen und isentropischen Curven besteht. Diese Curven sind wieder beispielsweise in der Gestalt gezeichnet, welche sie bei einem vollkommenen Gase haben, was aber nicht wesentlich ist. Die Curve *a b* bedeutet eine Ausdehnung bei der constanten Temperatur T_1, *b c* eine Ausdehnung ohne Wärmeaufnahme, bei welcher die Temperatur von T_1 bis T_2 sinkt, cd eine Ausdehnung bei der constanten Temperatur T_2, de eine Ausdehnung ohne Wärmeaufnahme, bei welcher die Temperatur von T_2 bis T_3 sinkt, ef eine Zusammendrückung bei der constanten Temperatur T_3 und endlich fa eine Zusammendrückung ohne Wärmeabgabe, bei welcher die Temperatur von T_3 bis T_1 steigt, und durch welche der veränderliche Körper wieder in sein anfängliches Volumen zurückkommt. Bei den Ausdehnungen ab und cd nimmt der Körper die positiven Wärmemengen Q_1 und Q_2 und bei der Zusammendrückung ef die negative Wärmemenge Q_3 auf. Es handelt sich nun darum, zwischen diesen drei Wärmemengen eine Beziehung zu finden.

Fig. 12.



Dazu denken wir uns in der Figur die isentropische Curve bc fortgesetzt, wie es durch das punktirte Stück cg angedeutet ist. Dadurch zerfällt der ganze Kreisprocess in zwei einfache Kreisprocesse $abgfa$ und $cdegc$. Beim ersten geht der Körper von dem Zustande a aus und kommt in denselben wieder zurück. Beim zweiten denken wir uns einen eben solchen Körper, welcher von dem Zustande c ausgeht, und zu demselben wieder zurückkehrt. Die negative Wärmemenge Q_3, welche bei der Zusammendrückung ef aufgenommen wird, denken wir uns in zwei Theile q_3 und q'_3 zerlegt, von denen der erste bei der Zusammendrückung gf und der zweite bei der Zusammendrückung eg aufgenommen wird. Dann können wir die beiden Gleichungen bilden, welche gemäss (11) für die beiden einfachen Kreisprocesse gelten, nämlich für den Process $abgfa$:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{q_3}{T_3} = 0,$$

und für den Process $cdegc$:

$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{q'_3}{T_3} = 0.$$

Durch Addition dieser Gleichungen erhält man:

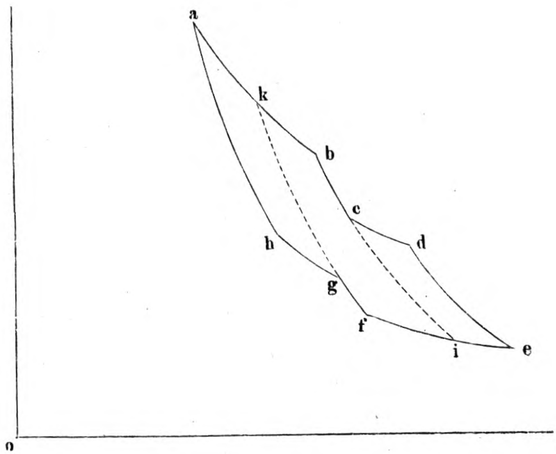
$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{q_3 + q'_3}{T_3} = 0,$$

oder, da $q_3 + q'_3$ gleich Q_3 ist:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} = 0. \tag{12}$$

Ebenso können wir einen Kreisprocess mit *vier* Aufnahmetemperaturen behandeln, wie er durch die folgende Figur $abcdefgha$

Fig. 13.



dargestellt ist, welche wieder aus lauter isothermischen und isentropischen Curven besteht. Die Ausdehnungen ab und cd und die Zusammendrückungen ef und gh sollen bei den Temperaturen T_1, T_2, T_3 und T_4 stattfinden und dabei sollen die Wärmemengen Q_1, Q_2, Q_3 und Q_4 aufgenommen werden, von denen die beiden ersten positiv und die beiden letzten negativ sind.

Wir denken uns die isentropische Curve bc durch das punktirte Stück ci und die isentropische Curve fg durch das punktirte Stück gk fortgesetzt. Dadurch zerfällt der ganze Kreisprocess in drei einfache Kreisprocesse $akgha$, $kbifk$ und $cdeic$, welche wir uns mit drei ganz gleichen Körpern ausgeführt denken. Die bei der Ausdehnung ab aufgenommene Wärmemenge Q_1 denken wir uns in in zwei Theile q_1 und q'_1 zerlegt, welche den Ausdehnungen ak und kb entsprechen, und die bei der Zusammendrückung ef aufgenommene negative Wärmemenge Q_3 denken wir uns gleichfalls in zwei Theile q_3 und q'_3 zerlegt, welche den Zusammendrückungen if und ei entsprechen. Dann können wir für die drei einfachen Kreisprocesse folgende Gleichungen bilden. Für $akgha$:

$$\frac{q_1}{T_1} + \frac{Q_4}{T_4} = 0,$$

für $kbifk$:

$$\frac{q'_1}{T_1} + \frac{q_3}{T_3} = 0,$$

und für $cdeic$:

$$\frac{Q_2}{T_2} + \frac{q'_3}{T_3} = 0.$$

Durch Addition dieser Gleichungen erhalten wir:

$$\frac{q_1 + q'_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{q_3 + q'_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} = 0,$$

oder:

(13) $$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} = 0.$$

Ebenso kann man jeden anderen Kreisprocess, welcher sich durch eine nur aus isothermischen und isentropischen Curven bestehende Figur darstellen lässt, aber eine beliebige Anzahl von Aufnahmetemperaturen hat, behandeln, wobei man immer eine Gleichung von der obigen Form erhält, nämlich:

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} + \text{etc.} = 0,$$

oder unter Anwendung des Summenzeichens:

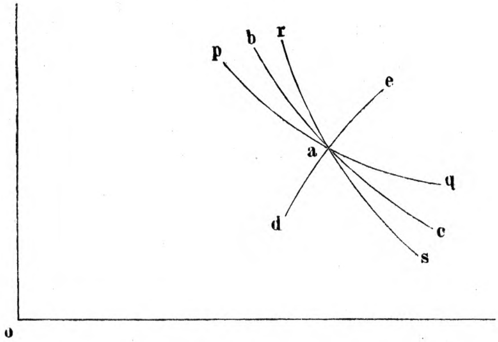
(14) $$\sum \frac{Q}{T} = 0.$$

§. 9. Kreisprocesse, bei denen Wärmeaufnahme und Temperaturänderung gleichzeitig stattfinden.

Wir müssen nun endlich noch versuchen, auch solche Kreisprocesse, welche durch Figuren dargestellt werden, die nicht bloss isothermische und isentropische Curven enthalten, sondern ganz beliebig gestaltet sind, in ähnlicher Weise zu behandeln.

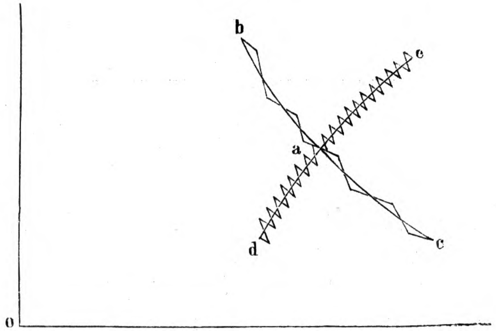
Dazu gelangen wir durch folgende Betrachtung. Der Punkt a in Fig. 14 (a. f. S.) deute irgend einen Zustand des veränderlichen Körpers an, pq sei der Verlauf der durch a gehenden isothermischen Curve und rs der Verlauf der durch a gehenden isentropischen Curve. Wenn nun der Körper eine Veränderung erleidet, welche durch eine anders verlaufende Druckcurve, z. B.

Fig. 14.



durch bc oder de dargestellt wird, und bei welcher gleichzeitig Wärmeaufnahme und Temperaturänderung stattfindet, so können wir uns eine solche Veränderung ersetzt denken durch eine grosse Anzahl auf einander folgender Veränderungen, bei denen immer

Fig. 15.



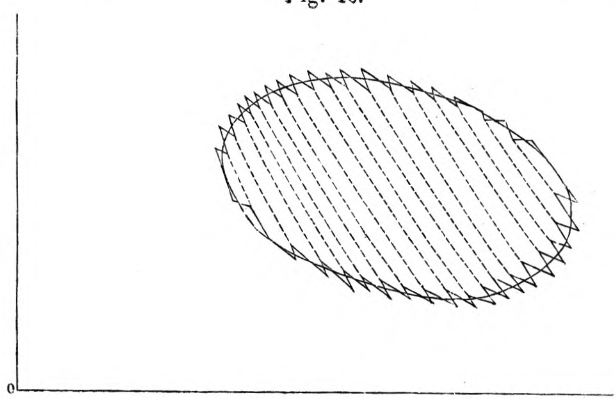
abwechselnd Temperaturänderung ohne Wärmeaufnahme und Wärmeaufnahme ohne Temperaturänderung stattfindet.

Diese Reihe von aufeinander folgenden Veränderungen wird durch eine gebrochene Linie dargestellt, welche aus Stücken von isothermischen und isentropischen Curven besteht, so wie es in Fig. 15 längs bc und längs de gezeichnet ist. Die gebrochene

Linie bleibt der stetig verlaufenden um so näher, je kleiner die Stücke sind, aus denen sie besteht, und wenn diese unendlich klein sind, so bleibt sie ihr unendlich nahe. In diesem Falle kann es in Bezug auf die aufgenommenen Wärmemengen und ihre Temperaturen nur einen unendlich kleinen Unterschied machen, wenn man die Veränderung, welche durch die stetig verlaufende Linie dargestellt wird, ersetzt durch die unendliche Anzahl von abwechselnd verschiedenartigen Veränderungen, welche durch die gebrochene Linie dargestellt wird.

Nun möge ein ganzer Kreisprocess zur Betrachtung gegeben sein, bei welchem die Wärmeaufnahme gleichzeitig mit Temperaturänderungen stattfinden, und welcher graphisch durch Curven

Fig. 16.



von beliebiger Art oder auch nur durch eine einzige stetig verlaufende und in sich geschlossene Curve dargestellt wird, wie in Fig. 16.

Dann denke man sich die umschlossene Fläche, welche die äussere Arbeit darstellt, durch isentropische Curven, wie sie in der Figur punktirt gezeichnet sind, in unendlich schmale Streifen getheilt. Diese Curven denke man sich oben und unten durch unendlich kleine Stücke von isothermischen Curven verbunden, welche die gegebene Curve durchschneiden, so dass man längs der ganzen gegebenen Curve eine gebrochene Linie erhält, die ihr überall unendlich nahe liegt. Den durch diese gebrochene Linie dargestellten Kreisprocess kann man dem Obigen nach an die Stelle des durch die stetig verlaufende Linie dargestellten setzen, ohne dass dadurch eine bemerkenswerthe Aenderung in den aufgenommenen Wärmemengen und ihren Temperaturen entsteht. Ferner kann man den durch die gebrochene Linie dargestellten Kreisprocess wiederum ersetzen durch die unendlich vielen einfachen Kreisprocesse, welche durch die unendlich schmalen Vierecke dargestellt werden, deren jedes aus zwei neben einander liegenden isentropischen Curven und zwei unendlich kleinen Stücken von isothermischen Curven besteht.

Bildet man nun für jeden dieser letztgenannten Kreisprocesse eine Gleichung von der Form (11), bei der die beiden Wärmemengen unendlich klein sind, und daher als Differentiale von Q bezeichnet werden können, und addirt dann alle diese Gleichungen, so erhält man eine Gleichung von derselben Form, wie (14), nur dass an die Stelle des Summenzeichens ein Integralzeichen tritt, nämlich:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0. \tag{V.}$$

Diese Gleichung, welche ich zuerst im Jahre 1854 veröffentlicht habe[1]), bildet einen sehr bequemen Ausdruck des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie, soweit er sich auf umkehrbare Kreisprocesse bezieht. Ihre Bedeutung lässt sich folgendermaassen in Worten ausdrücken. *Wenn bei einem umkehrbaren Kreisprocesse jedes von dem veränderlichen Körper aufgenommene (positive oder negative) Wärmeelement durch die absolute Aufnahmetemperatur dividirt, und der so entstandene Differentialausdruck für den ganzen Verlauf des Kreisprocesses integrirt wird, so hat das Integral den Werth Null*[2]).

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 93, S. 500.

[2]) Von einigen neueren Schriftstellern wird die Gleichung (V) die Carnot'sche Gleichung genannt. Man kann aber mit Sicherheit annehmen, dass diese Schriftsteller das Carnot'sche Werk (Réflexions sur la puissance motrice du feu, Paris 1824) nicht kennen, denn aus diesem Werke ergiebt sich, dass Carnot diese Gleichung nicht aufgestellt hat, und nach seinen Ansichten über die Wärme auch gar nicht hat aufstellen können. Da er nämlich die Wärme für einen Stoff hielt, dessen einmal bestehende Menge sich weder vermehren noch vermindern lässt, so musste er, wie er es auch in der oben (S. 80) citirten Stelle bestimmt ausgesprochen hat, annehmen, dass die während eines Kreisprocesses von dem veränderlichen Körper abgegebenen Wärmemengen zusammen eben so gross seien, wie die aufgenommenen. Er konnte daher für einen Kreisprocess nur die Gleichung

$$\int dQ = 0$$

Wenn das auf beliebige nach einander stattfindende Veränderungen eines Körpers bezügliche Integral

$$\int \frac{dQ}{T}$$

jedes Mal gleich Null wird, so oft der Körper wieder in seinen Anfangszustand zurückkehrt, welches auch die dazwischen durchlaufenen Zustände sein mögen, so muss der unter dem Integralzeichen stehende Ausdruck

$$\frac{dQ}{T}$$

das vollständige Differential einer Grösse sein, welche nur von dem augenblicklichen Zustande des Körpers, und nicht von dem Wege, auf welchem der Körper in diesen Zustand gelangt ist, abhängt. Bezeichnen wir diese Grösse mit S, so können wir setzen:

$$\frac{dQ}{T} = dS$$

oder:

$$\text{(VI.)} \qquad dQ = T dS,$$

welche Gleichung einen anderen für viele Untersuchungen bequemen Ausdruck des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie bildet.

---

aufstellen, welche mit der Gleichung (V) unvereinbar ist. Die älteren Schriftsteller, welche der Zeit Carnot's noch nicht so fern standen und mit seinen Ansichten vertrauter waren, haben dieses auch allgemein anerkannt. Verdet z. B., der für einen der kenntnissreichsten und urtheilsfähigsten Schriftsteller auf diesem Gebiete gehalten wird, und als Franzose gewiss weit davon entfernt war, Carnot's Verdienste schmälern zu wollen, spricht sich in seiner Théorie mécanique de la chaleur, T. I, p. 187 über die Gleichung (V) folgendermaassen aus: „L'équation $\int \frac{dQ}{T} = 0$ est l'expression la plus générale du principe de Carnot dans le cas où le cycle est réversible. On pourrait l'appeler, à juste raison, l'équation de Clausius, puisque M. Clausius l'a déduite du principe de Carnot par des considérations qui n'étaient rien moins qu'évidentes".

ABSCHNITT IV.

Veränderte Form des zweiten Hauptsatzes
oder
Satz von der Aequivalenz der Verwandlungen.

§. 1. Zwei verschiedene Arten von Verwandlungen.

Im vorigen Abschnitte haben wir gesehen, dass bei einem einfachen Kreisprocesse zwei auf die Wärme bezügliche Veränderungen eintreten, dass nämlich eine Wärmemenge in Arbeit verwandelt (oder durch Arbeit erzeugt) wird und eine andere Wärmemenge aus einem wärmeren in einen kälteren Körper (oder umgekehrt) übergeht. Wir haben dann weiter gefunden, dass zwischen der in Arbeit verwandelten (oder durch Arbeit erzeugten) Wärmemenge und der übergehenden Wärmemenge ein bestimmtes Verhältniss bestehen muss, welches von der Natur des veränderlichen Körpers unabhängig ist, und daher nur von den Temperaturen der beiden als Wärmereservoire dienenden Körper abhängen kann.

Für die eine jener beiden Veränderungen haben wir schon früher den Ausdruck *Verwandlung* eingeführt, indem wir, wenn Wärme verbraucht wird und dafür Arbeit entsteht, oder umgekehrt Arbeit verbraucht wird und dafür Wärme entsteht, sagten, es habe sich Wärme in Arbeit oder Arbeit in Wärme verwandelt. Wir können nun auch die zweite Veränderung, welche darin besteht, dass Wärme aus einem Körper in einen anderen, der entweder wärmer oder kälter ist, übergeht, als eine *Verwandlung* bezeichnen, indem wir sagen, es verwandle sich dabei Wärme von einer Temperatur in Wärme von einer anderen Temperatur.

Bei dieser Auffassung der Sache können wir das Resultat eines einfachen Kreisprocesses dahin aussprechen, *dass zwei Verwandlungen eingetreten sind, eine Verwandlung aus Wärme in Arbeit (oder umgekehrt) und eine Verwandlung aus Wärme von höherer Temperatur in Wärme von niederer Temperatur (oder umgekehrt)*, und die Beziehung zwischen diesen beiden Verwandlungen ist es dann, welche durch den zweiten Hauptsatz ausgedrückt werden soll.

Was nun zuerst die Verwandlung aus Wärme von einer Temperatur in Wärme von einer anderen Temperatur anbetrifft, so ist es im Voraus klar, dass dabei die beiden Temperaturen, zwischen denen die Verwandlung vor sich geht, in Betracht kommen müssen. Es entsteht nun aber die weitere Frage, ob bei der Verwandlung aus Wärme in Arbeit oder aus Arbeit in Wärme die Temperatur der betreffenden Wärmemenge auch eine wesentliche Rolle spielt, oder ob bei dieser Verwandlung die Temperatur gleichgültig ist.

Wenn wir die Beantwortung dieser Frage aus der Betrachtung des oben beschriebenen einfachen Kreisprocesses ableiten wollen, so finden wir, dass er für diesen Zweck zu beschränkt ist. Da nämlich in ihm nur zwei als Wärmereservoire dienende Körper vorkommen, so ist stillschweigend vorausgesetzt, dass die in Arbeit verwandelte Wärme aus einem derselben beiden Körper stamme (oder die durch Arbeit erzeugte Wärme von einem derselben beiden Körper aufgenommen werde), zwischen denen auch der Wärmeübergang stattfindet. Dadurch ist über die Temperatur der in Arbeit verwandelten (oder durch Arbeit erzeugten) Wärme im Voraus die bestimmte Annahme gemacht, dass sie mit einer der beiden beim Wärmeübergange vorkommenden Temperaturen übereinstimme, und diese Beschränkung verhindert es, zu erkennen, welchen Einfluss es auf die Beziehung zwischen den beiden Verwandlungen hat, wenn die erstgenannte Temperatur sich ändert, während die beiden letztgenannten Temperaturen ungeändert bleiben.

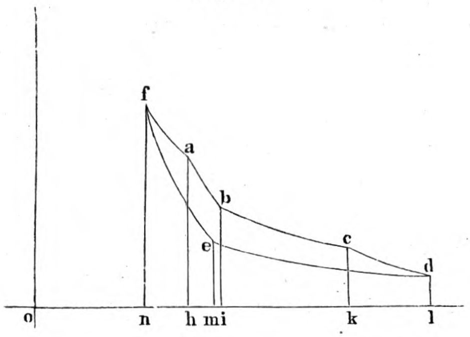
Man würde nun zwar die im vorigen Abschnitte auch schon beschriebenen complicirten Kreisprocesse und die aus ihnen abgeleiteten Gleichungen benutzen können, um diesen Einfluss zu bestimmen; ich glaube aber, dass es der Klarheit und Uebersichtlichkeit wegen zweckmässiger ist, einen für diese Bestimmung besonders geeigneten Kreisprocess zu betrachten, und mit dessen Hülfe den zweiten Hauptsatz in seiner veränderten Form noch einmal abzuleiten.

§. 2. Ein Kreisprocess von besonderer Form.

Es sei wiederum ein veränderlicher Körper gegeben, dessen Zustand durch sein Volumen und den Druck, unter welchem er steht, vollkommen bestimmt ist, so dass wir seine Veränderungen in der oben beschriebenen Weise graphisch darstellen können. Dabei wollen wir die Figur wieder beispielsweise in der Form construiren, welche sie für ein vollkommenes Gas annimmt, ohne aber bei der Betrachtung selbst eine beschränkende Annahme über die Natur des Körpers zu machen.

Der Körper sei zunächst in dem durch den Punkt a (Fig. 17) angedeuteten Zustande gegeben, in welchem sein Volumen durch

Fig. 17.



die Abscisse oh und der Druck durch die Ordinate ha dargestellt wird. Die durch diese beiden Grössen bestimmte Temperatur sei T. Nun mögen mit dem Körper nach einander folgende Veränderungen vorgenommen werden.

1. Man bringt den Körper von der Temperatur T auf eine andere Temperatur T_1, die beispielsweise niedriger als T sein mag, und zwar dadurch, dass man ihn in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle, so dass er weder Wärme aufnehmen noch abgeben kann, sich ausdehnen lässt. Die Abnahme des Druckes, welche durch die gleichzeitige Volumenzunahme und Temperaturabnahme bedingt wird, sei durch die isentropische Curve ab dargestellt, so dass, wenn die Temperatur des Körpers bis T_1 gesunken ist, sein Volumen und sein Druck in oi und ib übergegangen sind.

2. Man setzt den veränderlichen Körper mit einem Körper K_1 von der Temperatur T_1 in Verbindung, und lässt ihn dann sich noch weiter ausdehnen, wobei ihm alle durch die Ausdehnung verschwindende Wärme von dem Körper K_1 wieder ersetzt wird. Von dem letzteren sei angenommen, dass seine Temperatur wegen seiner Grösse oder aus irgend einem anderen Grunde durch diese Wärmeabgabe nicht merklich erniedrigt wird, und daher als constant zu betrachten ist. Dann behält auch der veränderliche Körper während der Ausdehnung diese constante Temperatur, und die Druckabnahme wird daher durch eine isothermische Curve *bc* dargestellt. Die hierbei von K_1 abgegebene Wärmemenge heisse Q_1.

3. Man trennt den veränderlichen Körper von dem Körper K_1, und lässt ihn ohne dass er Wärme aufnehmen oder abgeben kann, sich noch weiter ausdehnen, bis seine Temperatur von T_1 auf T_2 gesunken ist. Die hierbei stattfindende Druckabnahme sei durch die isentropische Curve *cd* dargestellt.

4. Man setzt den veränderlichen Körper mit einem Körper K_2 von der constanten Temperatur T_2 in Verbindung und drückt ihn dann zusammen, wobei er alle in ihm entstehende Wärme dem Körper K_2 mittheilt. Diese Zusammendrückung setzt man so lange fort, bis K_2 dieselbe Wärmemenge Q_1 empfangen hat, welche vorher von K_1 abgegeben wurde. Der Druck nimmt hierbei nach der isothermischen Curve *de* zu.

5. Man trennt den veränderlichen Körper von dem Körper K_2, und drückt ihn, ohne dass er Wärme aufnehmen oder abgeben kann, noch so lange zusammen, bis seine Temperatur von T_2 auf den ursprünglichen Werth T gestiegen ist, wobei der Druck nach der isentropischen Curve *ef* zunimmt. Das Volumen *on*, in welches der Körper auf diese Weise gebracht wird, ist kleiner als sein ursprüngliches Volumen *oh*, denn, da bei der Zusammendrückung *de* der zu überwindende Druck und demgemäss die aufzuwendende äussere Arbeit geringer waren, als die entsprechenden Grössen bei der Ausdehnung *bc*, so musste dafür, wenn doch dieselbe Wärmemenge Q_1 entstehen sollte, die Zusammendrückung weiter fortgesetzt werden, als nöthig gewesen wäre, wenn die Zusammendrückungen nur die Ausdehnungen hätten aufheben sollen.

6. Man bringt den veränderlichen Körper mit einem Körper K von der constanten Temperatur T in Verbindung und lässt ihn sich bis zu seinem ursprünglichen Volumen *oh* ausdehnen, indem

ihm K die dabei verschwindende Wärme ersetzt. Die dazu nöthige Wärmemenge heisse Q. Wenn der Körper mit der Temperatur T das Volumen oh erreicht, so muss auch der Druck wieder der ursprüngliche sein, und die isothermische Curve, welche die letzte Druckabnahme darstellt, muss daher gerade den Punkt a treffen.

Diese sechs Veränderungen bilden zusammen einen *Kreisprocess*, da der veränderliche Körper sich am Schlusse derselben genau wieder in seinem Anfangszustande befindet. Von den drei Körpern K, K_1 und K_2, welche bei dem ganzen Vorgange nur in sofern in Betracht kommen, als sie als Wärmequellen oder Wärmereservoire dienen, haben die beiden ersten die Wärmemengen Q und Q_1 verloren, und der letzte die Wärmemenge Q_1 empfangen, was man so aussprechen kann, dass Q_1 aus K_1 in K_2 übergegangen und Q verschwunden ist. Die letztere Wärmemenge muss nach dem, was bei dem ersten Hauptsatze gesagt ist, in äussere Arbeit verwandelt sein. Der Gewinn an äusserer Arbeit, welcher während des Kreisprocesses dadurch entstanden ist, dass der Druck bei der Ausdehnung grösser, als bei der Zusammendrückung, und daher die positive Arbeit grösser als die negative war, wird, wie man leicht übersieht, durch den Flächeninhalt der geschlossenen Figur $abcdef$ dargestellt. Nennen wir diese Arbeit W, so muss nach Gleichung (5a) des ersten Abschnittes $Q = W$ sein.

Man sieht leicht, dass der hier beschriebene Kreisprocess den am Anfange des Abschnittes III. zur Betrachtung angewandten und in Fig. 8 dargestellten Kreisprocess als speciellen Fall umfasst. Wenn man nämlich in Bezug auf die Temperatur T des Körpers K die specielle Annahme macht, dass sie gleich der Temperatur T_1 des Körpers K_1 sei, so kann man den Körper K ganz fortlassen, und statt seiner den Körper K_1 anwenden, und erhält dann das Resultat, dass von der Wärme, welche der Körper K_1 abgegeben hat, ein Theil in Arbeit verwandelt, und der andere Theil zum Körper K_2 übertragen ist, wie es bei jenem früher angewandten Kreisprocesse war.

Der ganze hier beschriebene Kreisprocess lässt sich auch in umgekehrter Weise ausführen, indem man zuerst in Verbindung mit dem Körper K statt der vorher geschehenen Ausdehnung fa jetzt die Zusammendrückung af bewirkt, und ebenso, immer unter denselben Umständen, unter denen vorher die entgegengesetzten Veränderungen geschahen, jetzt nach einander die Ausdehnungen fe und ed und die Zusammendrückungen dc, cb und ba geschehen lässt. Hierbei werden offenbar von den Körpern K und K_1 die Wärmemengen Q und Q_1 *aufgenommen* und von K_2 wird die Wärmemenge Q_1 *abgegeben.* Zugleich ist jetzt die negative Arbeit grösser als die positive, so dass der Flächeninhalt der geschlossenen Figur jetzt *verbrauchte* Arbeit darstellt. Das Resultat des umgekehrten Processes ist also, dass die Wärmemenge Q_1 von K_2 nach K_1 übergeführt, und die Wärmemenge Q durch Arbeit erzeugt und an den Körper K abgegeben ist.

§. 3. Aequivalente Verwandlungen.

Um die gegenseitige Abhängigkeit der beiden gleichzeitig eintretenden Verwandlungen kennen zu lernen, wollen wir zuerst annehmen, dass die Temperaturen der drei Wärmereservoire dieselben bleiben, aber die Kreisprocesse, durch welche die Verwandlungen bewirkt werden, verschieden seien, indem entweder verschiedene veränderliche Körper ähnlichen Veränderungen unterworfen werden, oder auch Kreisprocesse von beliebiger anderer Natur stattfinden, welche nur der Bedingung genügen müssen, dass die drei Körper K, K_1 und K_2 die einzigen sind, welche Wärme empfangen oder abgeben, und ausserdem von den beiden letzten der eine so viel empfängt, als der andere abgiebt. Diese verschiedenen Processe können entweder umkehrbar sein, wie der vorher betrachtete, oder nicht, und darnach ändert sich auch das für die Verwandlungen geltende Gesetz. Indessen lässt sich die Aenderung, welche das Gesetz für die nicht umkehrbaren Processe erleidet, leicht nachträglich hinzufügen, und wir wollen uns daher vorläufig auf die Betrachtung der *umkehrbaren* Kreisprocesse beschränken.

Für diese lässt sich aus dem im vorigen Abschnitte aufgestellten Grundsatze beweisen, dass die von K_1 nach K_2 übertragene Wärmemenge Q_1 zu der in Arbeit verwandelten Q bei ihnen allen in einem und demselben Verhältnisse stehen muss. Angenommen nämlich, es gäbe zwei solche Processe, bei denen, wenn Q in beiden gleich genommen wird, Q_1 verschieden wäre, so könnte man nach einander den einen, bei welchem Q_1 kleiner wäre, direct, und den anderen umgekehrt ausführen. Dann würde die Wärmemenge Q, welche durch den ersten Process in Arbeit verwandelt wäre, durch den zweiten wieder in Wärme verwandelt und an den Körper K zurückgegeben werden, und auch im Uebrigen würde sich am Schlusse

Alles wieder in dem ursprünglichen Zustande befinden, nur dass mehr Wärme von K_2 nach K_1 als in umgekehrter Richtung übergeführt wäre. Es hätte also im Ganzen ein Wärmeübergang von dem kälteren Körper K_2 nach dem wärmeren K_1 stattgefunden, der durch nichts compensirt wäre. Da dieses unserem Grundsatze widerspricht, so muss die obige Annahme unrichtig sein, und Q muss zu Q_1 in einem immer gleichen Verhältnisse stehen.

Von den beiden in einem solchen umkehrbaren Kreisprocesse vorkommenden Verwandlungen, kann jede die andere, wenn diese im entgegengesetzten Sinne genommen wird, ersetzen, so dass, wenn eine Verwandlung der einen Art stattgefunden hat, diese wieder rückgängig werden, und dafür eine Verwandlung der anderen Art eintreten kann, ohne dass dazu irgend eine sonstige bleibende Veränderung nöthig ist. Sei z. B. auf irgend eine Weise die Wärmemenge Q aus Arbeit entstanden und von dem Körper K aufgenommen, so kann man sie durch den oben beschriebenen Kreisprocess dem Körper K wieder entziehen, und in Arbeit zurück verwandeln, aber es geht dafür die Wärmemenge Q_1 von dem Körper K_1 zu K_2 über. Sei ferner die Wärmemenge Q_1 vorher von K_1 zu K_2 übergegangen, so kann man diese durch die umgekehrte Ausführung des obigen Kreisprocesses wieder nach K_1 zurückschaffen, indem man dafür die Wärmemenge Q von der Temperatur des Körpers K aus Arbeit entstehen lässt.

Man sieht also, dass diese beiden Verwandlungsarten als Vorgänge von gleicher Natur zu betrachten sind, und zwei solche Verwandlungen, die sich in der erwähnten Weise gegenseitig ersetzen können, wollen wir *äquivalent* nennen.

§. 4. Aequivalenzwerthe der Verwandlungen.

Es kommt nun darauf an, das Gesetz zu finden, nach welchem man die Verwandlungen als mathematische Grössen darstellen muss, damit sich die Aequivalenz zweier Verwandlungen aus der Gleichheit ihrer Werthe ergiebt. Der so bestimmte mathematische Werth einer Verwandlung möge ihr *Aequivalenzwerth* heissen.

Was zunächst den Sinn anbetrifft, in welchem jede Verwandlungsart als positiv zu rechnen ist, so kann man diesen bei der einen willkürlich wählen, bei der anderen aber ist er dadurch gleich mit bestimmt, indem man offenbar eine solche Verwandlung als positiv annehmen muss, welche einer positiven Verwandlung der anderen Art äquivalent ist. Wir wollen im Folgenden *die Verwandlung aus Arbeit in Wärme, und demgemäss den Uebergang von Wärme von höherer zu niederer Temperatur als positive Verwandlungen rechnen.* Man wird später sehen, wodurch diese Wahl des positiven und negativen Sinnes sich vor der entgegengesetzten empfiehlt.

In Bezug auf die Grösse der Aequivalenzwerthe ist zunächst klar, dass der Werth einer Verwandlung aus Arbeit in Wärme der Menge der entstandenen Wärme proportional sein muss, und ausserdem nur noch von ihrer Temperatur abhängen kann. Man kann also den Aequivalenzwerth der Entstehung der Wärmemenge Q von der Temperatur T aus Arbeit ganz allgemein durch den Ausdruck

$$Q \cdot f(T)$$

darstellen, worin $f(T)$ eine für alle Fälle gleiche Temperaturfunction ist. Wenn in dieser Formel Q negativ wird, so wird dadurch ausgedrückt, dass die Wärmemenge Q nicht aus Arbeit in Wärme sondern aus Wärme in Arbeit verwandelt ist.

Ebenso muss der Werth des Ueberganges der Wärmemenge Q von der Temperatur T_1 zur Temperatur T_2 der übergehenden Wärmemenge proportional sein, und kann ausserdem nur noch von den beiden Temperaturen abhängen. Wir können ihn also allgemein durch den Ausdruck

$$Q \cdot F(T_1, T_2)$$

darstellen, worin $F(T_1, T_2)$ ebenfalls eine für alle Fälle gleiche Function der beiden Temperaturen ist, welche wir zwar noch nicht näher kennen, von der aber soviel im Voraus klar ist, dass sie durch Verwechslung der beiden Temperaturen ihr Vorzeichen umkehren muss, ohne ihren numerischen Werth zu ändern, so dass man setzen kann:

$$F(T_2, T_1) = -F(T_1, T_2). \tag{1}$$

Um diese beiden Ausdrücke mit einander in Beziehung zu bringen, haben wir die Bedingung, dass in jedem umkehrbaren Kreisprocesse der oben angegebenen Art die beiden darin vorkommenden Verwandlungen gleich gross, aber von entgegengesetzten Vorzeichen sein müssen, so dass ihre algebraische Summe Null ist. Wählen wir also zunächst den Process, welcher oben vollständig beschrieben ist, so wurde dabei die Wärmemenge Q

von der Temperatur T in Arbeit verwandelt, was als Aequivalenzwerth $-Q \cdot f(T)$ giebt, und die Wärmemenge Q_1 von der Temperatur T_1 zu T_2 übergeführt, was als Aequivalenzwerth $Q_1 \cdot F(T_1, T_2)$ giebt, und es muss also die Gleichung

$$(2) \qquad -Q \cdot f(T) + Q_1 \cdot F(T_1, T_2) = 0$$

gelten.

Denken wir uns nun einen eben solchen Process umgekehrt ausgeführt, und zwar in der Weise, dass die Körper K_1 und K_2 und die zwischen ihnen übergehende Wärmemenge Q_1 dieselben bleiben wie vorher, aber statt des Körpers K von der Temperatur T ein anderer Körper K' von der Temperatur T' angewandt wird, und nennen wir die in diesem Falle durch Arbeit erzeugte Wärmemenge Q', so haben wir, entsprechend der vorigen, die Gleichung:

$$(3) \qquad Q' \cdot f(T') + Q_1 \cdot F(T_2, T_1) = 0.$$

Durch Addition dieser beiden Gleichungen unter Berücksichtigung von (1) ergiebt sich:

$$(4) \qquad -Q \cdot f(T) + Q' \cdot f(T') = 0.$$

Sieht man nun, was natürlich gestattet ist, diese beiden nach einander ausgeführten Kreisprocesse zusammen als Einen Kreisprocess an, so kommen in diesem die beiden Wärmeübergänge zwischen K_1 und K_2 nicht mehr in Betracht, da sie sich gerade gegenseitig aufgehoben haben, und es bleiben also nur die Verwandlung der von K abgegebenen Wärmemenge Q in Arbeit, und die Entstehung der von K' aufgenommenen Wärmemenge Q' aus Arbeit übrig. Diese beiden Verwandlungen von *gleicher* Art können aber auch so zerlegt und zusammengesetzt werden, dass sie wieder als zwei Verwandlungen von *verschiedener* Art erscheinen. Hält man nämlich einfach an der Thatsache fest, dass der eine Körper K die Wärmemenge Q verloren und der andere K' die Menge Q' empfangen hat, so kann man den Theil, welcher in beiden Mengen gemeinsam vorkommt, ohne Weiteres als von K zu K' übergeführt betrachten, und braucht nur für den übrigen Theil, um welchen die eine Menge grösser ist, als die andere, die Verwandlung aus Wärme in Arbeit (oder umgekehrt) als solche zu berücksichtigen. Sei z. B. die Temperatur T höher als T', so hat der auf diese Weise angenommene Wärmeübergang die Richtung vom wärmeren zum kälteren Körper, und ist somit positiv. Demnach muss die andere Verwandlung negativ, also eine Verwandlung aus Wärme in Arbeit sein, woraus folgt, dass die von K abgegebene Wärmemenge Q grösser als die von K' empfangene Q' ist. Zerlegen wir nun Q in die beiden Theile

$$Q' \text{ und } Q - Q',$$

so ist der erstere die von K zu K' übergeführte, und der letztere die in Arbeit verwandelte Wärmemenge.

Bei dieser Auffassungsweise erscheint der Doppelprocess als ein Process von derselben Art, wie die beiden Processe, aus denen er besteht, denn der Umstand, dass die in Arbeit verwandelte Wärme nicht von einem dritten Körper, sondern von einem derjenigen beiden Körper herstammt, zwischen denen der Wärmeübergang stattfindet, macht keinen wesentlichen Unterschied, da die Temperatur der in Arbeit verwandelten Wärme beliebig ist, und daher auch denselben Werth haben kann, wie die Temperatur eines jener beiden Körper, in welchem Falle der dritte Körper überflüssig ist. Es muss daher für die beiden Wärmemengen Q' und $Q - Q'$ eine Gleichung von derselben Form gelten wie (2), nämlich:

$$-(Q - Q') \cdot f(T) + Q' \cdot F(T, T') = 0.$$

Eliminirt man hieraus vermittelst (4) die Grösse Q, und hebt dann die Grösse Q' fort, so erhält man die Gleichung

$$F(T, T') = f(T') - f(T), \tag{5}$$

durch welche, da die Temperaturen T und T' willkürlich sind, die für die zweite Verwandlungsart geltende Function von zwei Temperaturen ganz allgemein auf die für die erste Art geltende Function von Einer Temperatur zurückgeführt ist.

Für die letztere Function wollen wir zur Abkürzung ein einfacheres Zeichen einführen. Dabei ist es aber aus einem Grunde, der später ersichtlich werden wird, zweckmässig, nicht die Function selbst, sondern ihren reciproken Werth durch das neue Zeichen darzustellen. Wir wollen daher setzen:

$$\tau = \frac{1}{f(T)} \text{ oder } f(T) = \frac{1}{\tau}, \tag{6}$$

so dass nun τ die unbekannte Temperaturfunction ist, welche in den Aequivalenzwerthen vorkommt. Wenn von dieser Function besondere Werthe auszudrücken sind, welche den Temperaturen T_1, T_2 etc. oder T', T'' etc. entsprechen, so soll dieses einfach dadurch geschehen, dass die Indices oder Accente an τ selbst gesetzt werden, also τ_1, τ_2 etc. oder τ', τ'' etc. Dann lautet die Gleichung (5):

$$F(T, T') = \frac{1}{\tau'} - \frac{1}{\tau}.$$

Hiernach lässt sich der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, welchen man, wie ich glaube, in dieser Form passend den *Satz von der Aequivalenz der Verwandlungen* nennen kann, folgendermaassen aussprechen.

Nennt man zwei Verwandlungen, welche sich, ohne dazu eine sonstige bleibende Veränderung zu erfordern, gegenseitig ersetzen können, äquivalent, so hat die Entstehung der Wärmemenge Q von der Temperatur T aus Arbeit den Aequivalenzwerth

$$\frac{Q}{\tau},$$

und der Uebergang der Wärmemenge Q von der Temperatur T_1 zur Temperatur T_2 den Aequivalenzwerth

$$Q\left(\frac{1}{\tau_2}-\frac{1}{\tau_1}\right),$$

worin τ eine von der Art des Processes, durch welchen die Verwandlung geschieht, unabhängige Temperaturfunction ist.

§. 5. Gesammtwerth aller in einem Kreisprocesse vorkommenden Verwandlungen.

Schreibt man den letzten im vorigen Paragraphen angeführten Ausdruck in der Form

$$\frac{Q}{\tau_2}-\frac{Q}{\tau_1},$$

so sieht man, dass der Uebergang der Wärmemenge Q von der Temperatur T_1 zur Temperatur T_2 denselben Aequivalenzwerth hat, wie eine doppelte Verwandlung der ersten Art, nämlich die Verwandlung der Menge Q aus Wärme von der Temperatur T_1 in Arbeit und aus Arbeit in Wärme von der Temperatur T_2. Eine Erörterung der Frage, in wieweit diese äussere Uebereinstimmung in dem Wesen der Vorgänge selbst begründet ist, würde hier noch nicht am Orte sein; jedenfalls aber kann man bei der mathematischen Bestimmung des Aequivalenzwerthes jeden Wärmeübergang, gleichgültig wie er geschehen ist, als eine solche Combination von zwei entgegengesetzten Verwandlungen der ersten Art betrachten.

Durch diese Regel wird es leicht, für jeden noch so complicirten Kreisprocess, in welchem beliebig viele Verwandlungen der beiden Arten vorkommen, den mathematischen Ausdruck abzuleiten, welcher den Gesammtwerth aller dieser Verwandlungen darstellt. Hiernach braucht man nämlich bei einer Wärmemenge, welche ein Wärmereservoir abgiebt, nicht erst zu untersuchen, welcher Theil davon in Arbeit verwandelt wird, und wo der übrige Theil hingeht, sondern kann statt dessen bei allen in dem Kreisprocesse vorkommenden Wärmereservoiren jede abgegebene Wärmemenge im Ganzen als in Arbeit verwandelt, und jede aufgenommene als aus Arbeit entstandene in Rechnung bringen. Nehmen wir also an, dass als Wärmereservoire die Körper K_1, K_2, K_3 etc. mit den Temperaturen T_1, T_2, T_3 etc. vorkommen, und nennen wir die Wärmemengen, welche sie während des Kreisprocesses abgegeben haben, Q_1, Q_2, Q_3 etc., wobei wir jetzt aufgenommene Wärmemengen als abgegebene *negative* Wärmemengen rechnen wollen [1]), so wird der Gesammtwerth aller Verwandlungen, welcher mit N bezeichnet werden möge, folgendermaassen dargestellt:

$$N = -\frac{Q_1}{\tau_1} - \frac{Q_2}{\tau_2} - \frac{Q_3}{\tau_3} - \text{etc.},$$

oder unter Anwenduug eines Summenzeichens:

$$N = -\sum \frac{Q}{\tau}. \tag{7}$$

Hierbei ist vorausgesetzt, dass die Temperaturen der Körper K_1, K_2, K_3 etc. constant, oder wenigstens so nahe constant seien, dass ihre Aenderungen vernachlässigt werden können. Wenn aber einer der Körper entweder durch die Abgabe der Wärmemenge Q selbst, oder aus irgend einem anderen Grunde seine Temperatur während des Processes so bedeutend ändert, dass diese Aenderung Berücksichtigung erfordert, so muss man für jedes abgegebene Wärmeelement dQ die Temperatur anwenden, welche der Körper bei seiner Abgabe gerade hat, wodurch natürlich eine Integration nöthig wird. Nehmen wir der Allgemeinheit wegen an, dass dieser Umstand bei allen Körpern stattfinde, so erhält die vorige Gleichung folgende Gestalt:

---

1) Diese Wahl des positiven und negativen Sinnes der Wärmemengen stimmt mit der im vorigen Abschnitte getroffenen überein, wo wir eine von dem veränderlichen Körper aufgenommene Wärmemenge als positiv und eine von ihm abgegebene als negativ rechneten, denn eine von einem Wärmereservoir abgegebene Wärmemenge ist von dem veränderlichen Körper aufgenommen und umgekehrt.

$$N = -\int \frac{dQ}{\tau}, \tag{8}$$

worin das Integral auf alle von den verschiedenen Körpern abgegebenen Wärmemengen zu beziehen ist.

§. 6. Beweis, dass in einem umkehrbaren Kreisprocesse der Gesammtwerth aller Verwandlungen gleich Null sein muss.

Wenn der in Rede stehende Kreisprocess *umkehrbar* ist, so lässt sich, wie complicirt er auch sei, beweisen, *dass die in ihm vorkommenden Verwandlungen sich gegenseitig gerade aufheben müssen, so dass ihre algebraische Summe gleich Null ist.*

Angenommen nämlich, es sei dieses nicht der Fall, sondern die algebraische Summe der Verwandlungen habe einen von Null verschiedenen Werth, dann denke man sich folgendes Verfahren angewandt. Man theile alle vorkommenden Verwandlungen in zwei Theile, von denen der erste die algebraische Summe Null hat, und der zweite nur aus Verwandlungen von gleichen Vorzeichen besteht. Die Verwandlungen des ersten Theiles denke man sich in lauter Paare von je zwei gleich grossen aber den Vorzeichen nach entgegengesetzten Verwandlungen zerlegt. Wenn alle vorhandenen Wärmereservoire constante Temperaturen haben, so dass in dem Kreisprocesse nur eine endliche Anzahl von bestimmten Temperaturen vorkommt, so ist auch die Anzahl der Paare, die man zu bilden hat, eine endliche; sollten aber die Temperaturen der Wärmereservoire sich stetig ändern, so dass unendlich viele verschiedene Temperaturen vorkommen, und daher die abgegebenen und aufgenommenen Wärmemengen in Elemente zerlegt werden müssen, so wird die Anzahl der Paare, die man zu bilden hat, unendlich gross. Das macht indessen dem Principe nach keinen Unterschied. Die beiden Verwandlungen jedes Paares lassen sich nun durch einen oder zwei Kreisprocesse von der in §. 2 beschriebenen Form rückgängig machen.

Seien nämlich erstens die beiden gegebenen Verwandlungen von verschiedener Art, sei z. B. die Wärmemenge Q von der Temperatur T in Arbeit verwandelt, und die Wärmemenge Q_1 aus einem Körper K_1 von der Temperatur T_1 in einen Körper K_2 von der Temperatur T_2 übertragen (wobei wir unter Q und Q_1 die absoluten Werthe der Wärmemengen verstehen wollen), und sei angenommen, dass die Grössen der beiden Wärmemengen unter einander in der Beziehung stehen, dass man folgende der Gleichung (2) entsprechende Gleichung habe:

$$-\frac{Q}{\tau}+Q_1\left(\frac{1}{\tau_2}-\frac{1}{\tau_1}\right)=0.$$

Dann denke man sich den oben beschriebenen Kreisprocess in umgekehrter Weise ausgeführt, wodurch die Wärmemenge Q von der Temperatur T aus Arbeit entsteht, und eine andere Wärmemenge aus dem Körper K_2 in den Körper K_1 übertragen wird. Diese letztere Wärmemenge muss dann gerade gleich der in der vorigen Gleichung stehenden Wärmemenge Q_1 sein, und die gegebenen Verwandlungen sind somit rückgängig gemacht.

Sei ferner eine Verwandlung aus Arbeit in Wärme und eine aus Wärme in Arbeit gegeben, sei z. B. die Wärmemenge Q von der Temperatur T durch Arbeit erzeugt, und die Wärmemenge Q' von der Temperatur T' in Arbeit verwandelt, und stehen diese beiden in der Beziehung zu einander, dass man habe:

$$\frac{Q}{\tau}-\frac{Q'}{\tau'}=0.$$

Dann denke man sich zuerst den oben beschriebenen Kreisprocess ausgeführt, wodurch die Wärmemenge Q von der Temperatur T in Arbeit verwandelt, und eine andere Wärmemenge Q_1 aus einem Körper K_1 in einen anderen Körper K_2 übertragen wird. Darauf denke man sich einen zweiten Kreisprocess in umgekehrter Weise ausgeführt, in welchem die zuletzt genannte Wärmemenge Q_1 wieder von K_2 nach K_1 zurücktransportirt werde, und ausserdem eine Wärmemenge von der Temperatur T' aus Arbeit entstehe. Diese Verwandlung aus Arbeit in Wärme muss dann, abgesehen vom Vorzeichen, der vorigen Verwandlung aus Wärme in Arbeit äquivalent sein, da sie beide einem und demselben Wärmeübergange äquivalent sind. Die aus Arbeit entstandene Wärmemenge von der Temperatur T' muss daher eben so gross sein, wie die in der vorigen Gleichung stehende Wärmemenge Q', und die gegebenen Verwandlungen sind somit rückgängig gemacht.

Seien endlich zwei Wärmeübergänge gegeben, sei z. B. die Wärmemenge Q_1 aus einem Körper K_1 von der Temperatur T_1 in einen Körper K_2 von der Temperatur T_2 und die Wärmemenge Q'_1 aus einem Körper K'_2 von der Temperatur T'_2 in einen Körper

K'_1 von der Temperatur T'_1 übergegangen, und stehen diese zu einander in der Beziehung, dass man habe:

$$Q_1\left(\frac{1}{\tau_2}-\frac{1}{\tau_1}\right)+Q'_1\left(\frac{1}{\tau'_1}-\frac{1}{\tau'_2}\right)=0.$$

Dann denke man sich zwei Kreisprocesse ausgeführt, in deren einem die Wärmemenge Q_1 von K_2 nach K_1 übertragen, und dabei die Wärmemenge Q von der Temperatur T durch Arbeit erzeugt werde, während im zweiten dieselbe Wärmemenge Q wieder in Arbeit verwandelt, und dabei eine andere Wärmemenge von K'_1 nach K'_2 übertragen werde. Diese andere Wärmemenge muss dann gerade gleich der gegebenen Wärmemenge Q'_1 sein, und die beiden gegebenen Wärmeübergänge sind somit rückgängig gemacht.

Wenn durch Operationen dieser Art alle Verwandlungen des ersten Theiles rückgängig gemacht sind, so bleiben nur die den Vorzeichen nach übereinstimmenden Verwandlungen des zweiten Theiles ohne irgend eine sonstige Veränderung übrig.

Wären nun diese Verwandlungen *negativ*, so könnten sie nur Verwandlungen aus Wärme in Arbeit und Wärmeübergänge von niederer zu höherer Temperatur sein, und von diesen liessen sich noch die Verwandlungen der ersteren Art durch Verwandlungen der letzteren Art ersetzen. Wenn nämlich eine Wärmemenge Q von der Temperatur T in Arbeit verwandelt ist, so braucht man nur den in §. 2 beschriebenen Kreisprocess in umgekehrter Weise auszuführen, wobei die Wärmemenge Q von der Temperatur T durch Arbeit erzeugt, und zugleich eine andere Wärmemenge Q_1 aus einem Körper K_2 von der Temperatur T_2 in einen Körper K_1 von der höheren Temperatur T_1 übertragen wird. Dadurch wird die gegebene Verwandlung aus Wärme in Arbeit rückgängig gemacht und durch den Wärmeübergang von K_2 nach K_1 ersetzt. Nach Anwendung dieses Verfahrens würden schliesslich nur Wärmeübergänge von niederer zu höherer Temperatur übrig bleiben, die durch nichts compensirt wären. Da dieses unserem Grundsatze widerspricht, so muss die Voraussetzung, dass die Verwandlungen des zweiten Theiles negativ seien, unrichtig sein.

Wären ferner jene Verwandlungen *positiv*, so würde nun die Bedingung, dass der in Rede stehende Kreisprocess *umkehrbar* sein soll, in Betracht zu ziehen sein. Dächte man sich nämlich den ganzen Kreisprocess umgekehrt ausgeführt, so würden dabei alle in ihm vorkommenden Verwandlungen das entgegengesetzte Vorzeichen annehmen, und jene Verwandlungen des zweiten Theiles würden somit negativ werden. Dadurch würde man abermals zu dem obigen mit unserem Grundsatze unvereinbaren Falle gelangen.

Da hiernach die Verwandlungen des zweiten Theiles weder positiv noch negativ sein können, so können sie überhaupt nicht existiren, und der erste Theil, dessen algebraische Summe Null ist, umfasst somit alle in dem Kreisprocesse vorkommenden Verwandlungen. Demnach können wir in der Gleichung (8) $N = 0$ setzen, und erhalten dadurch als analytischen Ausdruck des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie für umkehrbare Kreisprocesse die Gleichung:

(VII.) $$\int \frac{dQ}{\tau} = 0.$$

§. 7. Die Temperaturen der vorkommenden Wärmemengen und die Entropie.

Bei der vorstehenden Ableitung der Gleichung (VII.) wurden die Temperaturen der in Betracht kommenden Wärmemengen nach den Wärmereservoiren bestimmt, aus welchen sie herstammen, oder in welche sie übergehen. Betrachtet man nun aber einen umkehrbaren Kreisprocess, welcher darin besteht, dass ein Körper eine Reihe von Zustandsänderungen durchmacht, und zuletzt wieder in seinen Anfangszustand zurückkehrt, so muss dieser veränderliche Körper, wenn er mit einem Wärmereservoir zur Aufnahme oder Abgabe von Wärme in Verbindung gesetzt wird, dieselbe Temperatur haben, wie das Wärmereservoir, weil nur in diesem Falle die Wärme eben so gut von dem Wärmereservoir zu dem veränderlichen Körper, wie in umgekehrter Richtung übergehen kann, was für die Umkehrbarkeit des Kreisprocesses erforderlich ist. Absolut kann diese Bedingung zwar nicht erfüllt sein, da bei ganz gleicher Temperatur überhaupt kein Wärmeübergang eintreten würde, aber man kann sie wenigstens als so nahe erfüllt annehmen, dass die kleinen noch vorhandenen Temperaturdifferenzen in der Rechnung zu vernachlässigen sind.

In diesem Falle ist es natürlich einerlei, ob man die Temperatur einer übergehenden Wärmemenge der Temperatur des Wärmereservoirs oder der augenblicklichen Temperatur des veränderlichen Körpers gleichsetzen will, da beide unter einander übereinstimmen. Hat man aber einmal die letztere Wahl getroffen, und festgesetzt, dass bei der Bildung der Gleichung (VII.) für jedes Wärmeelement dQ diejenige Temperatur in Rechnung gebracht werden soll, welche der veränderliche Körper bei seiner Aufnahme gerade hat, so kann man nun den Wärmereservoiren auch beliebige andere Temperaturen zuschreiben, ohne dass dadurch der Ausdruck $\int \frac{dQ}{\tau}$ irgend eine Aenderung erleidet. Bei dieser Bedeutung der vorkommenden Temperaturen kann man also die Gleichung (VII.) als gültig betrachten, ohne sich darum zu bekümmern, wo die von dem veränderlichen Körper aufgenommene Wärme herkommt oder die von ihm abgegebene Wärme hingeht, wenn der Process nur im Uebrigen umkehrbar ist.

Der unter dem Integralzeichen stehende Ausdruck $\frac{dQ}{\tau}$, wenn er in dem eben angegebenen Sinne verstanden wird, ist das Differential einer auf den Zustand des Körpers bezüglichen Grösse, und zwar einer Grösse, welche vollkommen bestimmt ist, sobald der augenblickliche Zustand bekannt ist, ohne dass man den Weg, auf welchem der Körper in denselben gelangt ist, zu kennen braucht, denn nur in diesem Falle kann das Integral jedesmal gleich Null werden, so oft der Körper nach beliebigen Veränderungen wider in seinen Anfangszustand zurückkommt. Ich habe bei einer anderen Gelegenheit [1]), nach Einführung einer gewissen Erweiterung des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen, den Vorschlag gemacht, diese Grösse nach dem griechischen Worte τροπή, Verwandlung, die *Entropie* des Körpers zu nennen. Die vollständige Erklärung dieses Namens und der Nachweis, dass er die Bedeutung der betreffenden Grösse richtig ausdrückt, kann freilich erst an einer späteren Stelle gegeben werden, nachdem die eben erwähnte Erweiterung besprochen ist, indessen wollen wir der Bequemlichkeit wegen diesen Namen schon jetzt anwenden.

Bezeichnen wir die Entropie des Körpers mit S, so können wir setzen:

$$\frac{dQ}{\tau} = dS,$$

oder umgeschrieben:

(VIII.) $$dQ = \tau dS.$$

---

[1]) Pogg. Ann. Bd. 125, S. 390.

§. 8. Die Temperaturfunction τ.

Um die Temperaturfunction τ zu bestimmen, wenden wir dasselbe Verfahren an, welches wir im vorigen Abschnitte, §. 7, angewandt haben, um die Function $\Phi(T_1, T_2)$ zu bestimmen. Da nämlich die Function τ von der Natur des beim Kreisprocesse angewandten veränderlichen Körpers unabhängig ist, so kommt es nur darauf an, bei einem mit irgend einem Körper ausgeführten Kreisprocesse ihre Form zu bestimmen. Wir wählen dazu als veränderlichen Körper wieder ein vollkommenes Gas und denken uns mit demselben, wie in jenem Paragraphen, einen einfachen Kreisprocess ausgeführt, in welchem das Gas nur bei Einer Temperatur, welche wir T nennen wollen, Wärme aufnimmt, und bei einer anderen Temperatur, welche T_1 heissen möge, Wärme abgiebt. Die beiden Wärmemengen, welche in diesem Falle aufgenommen und abgegeben werden, und deren absolute Werthe mit Q und Q_1 bezeichnet werden mögen, stehen, gemäss der Gleichung (8) des vorigen Abschnittes, in folgendem Verhältnisse zu einander:

$$\frac{Q}{Q_1} = \frac{T}{T_1}. \tag{9}$$

Nun erhalten wir aber andererseits, wenn wir die Gleichung (VII.) auf diesen einfachen Kreisprocess anwenden, indem wir dabei die Abgabe der Wärmemenge Q_1 als Aufnahme der negativen Wärmemenge — Q_1 in Rechnung bringen, die Gleichung:

$$\frac{Q}{\tau} - \frac{Q_1}{\tau_1} = 0,$$

woraus folgt:

$$\frac{Q}{Q_1} = \frac{\tau}{\tau_1}. \tag{10}$$

Aus der Vereinigung der Gleichungen (9) und (10) ergiebt sich:

$$\frac{\tau}{\tau_1} = \frac{T}{T_1}$$

oder:

$$\tau = \frac{\tau_1}{T_1} T. \tag{11}$$

Betrachten wir nun T als eine beliebige und T_1 als eine gegebene Temperatur, so können wir die vorige Gleichung so schreiben:

$$\tau = T \,.\, \text{Const.}, \tag{12}$$

und die Temperaturfunction τ ist somit bis auf einen constanten Factor bestimmt.

Welchen Werth wir dem constanten Factor zuschreiben wollen, ist gleichgültig, da er sich aus der Gleichung (VII.) fortheben lässt und somit auf die mit dieser Gleichung angestellten Rechnungen ohne Einfluss ist. Wir wollen daher den bequemsten Werth, nämlich die Einheit, wählen, wodurch die vorige Gleichung übergeht in:

$$\tau = T.$$

Demnach ist die Temperaturfunction τ nichts weiter, als die absolute Temperatur selbst.

Da die hier ausgeführte Bestimmung der Function τ sich auf die für Gase abgeleiteten Gleichungen stützt, so bildet die bei der Behandlung der Gase gemachte Nebenannahme, dass ein vollkommenes Gas, wenn es sich bei constanter Temperatur ausdehnt, nur so viel Wärme verschluckt, wie zu der dabei gethanen äusseren Arbeit verbraucht wird, eine der Grundlagen, auf welchen diese Bestimmung beruht. Sollte Jemand wegen dieses Grundes Bedenken tragen, diese Bestimmung als vollständig zuverlässig anzuerkennen, so könnte er in den Gleichungen (VII.) und (VIII.) τ als Zeichen einer noch unbestimmten Temperaturfunction beibehalten, und die Gleichungen in dieser Form anwenden. Ein solches Bedenken würde aber meiner Ansicht nach nicht gerechtfertigt sein, und ich werde daher im Folgenden immer T an die Stelle von τ setzen. Dadurch gehen die Gleichungen (VII.) und (VIII.) in diejenigen über, welche schon im vorigen Abschnitte unter (V.) und (VI.) gegeben wurden, nämlich:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

$$dQ = T\,dS.$$