

Über die mechanische Bedeutung des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie.

Von Ludwig Boltzmann.

(Vorgelegt in der Sitzung am 8. Februar 1866.)

[S. 1] Bereits längst ist die Identität des ersten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie mit dem Princip der lebendigen Kräfte bekannt; dagegen nimmt der zweite Hauptsatz eine eigenthümliche exceptionelle Stellung ein und wird sein Beweis auf hie und da nicht einmal sichern, keinesfalls aber klar vor Augen liegenden Umwegen geführt.

Es soll nun der Zweck dieser Abhandlung sein, einen rein analytischen, vollkommen allgemeinen Beweis des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie zu liefern, so wie den ihm entsprechenden Satz der Mechanik aufzufinden.

I. Bestimmung des Begriffes der Temperatur.

Zunächst ist uns hiezu die Bestimmung eines Hauptbegriffes der gesamten Wärmelehre nöthig, der bis jetzt noch nicht mit Schärfe und Einstimmigkeit definirt wurde, nämlich des Begriffes der Temperatur. Wir werden hiebei offenbar am meisten im Geiste der mechanischen Theorie der Wärme verfahren, wenn wir zuerst die experimentelle Definition der Temperatur aufstellen und dann untersuchen, welche Function der die Moleculärbewegung bestimmenden Größen derartige Eigenschaften besitzt, um als Repräsentant dessen gelten zu können, was sich uns in der Natur als Temperatur kundgibt. Es ist aber das erste und nothwendigste Bestimmungsstück der Temperatur, daß beliebige Körper von gleicher Temperatur, mit einander in Berührung gebracht, sich keine Wärme, also keine lebendige Kraft der Atombewegungen mittheilen und wir haben die Bedingungen aufzusuchen, die zu diesem Gleichgewicht der Wärme erforderlich sind. Zu diesem Zwecke betrachten wir zwei beliebige sich berührende Körper, die aus Atomen bestehen sollen, zwischen denen [S. 2] Kräfte thätig sind, deren Intensität ganz allgemein eine Function der Entfernung zweier Atome sei. Außerdem soll die Berührung so geschehen, daß sie weder mit einer Verdichtung noch Verdünnung des einen oder anderen Körpers verbunden ist, indem solche jedesmal Temperaturänderungen erzeugen und dadurch das Gleichgewicht der Wärme stören würde, mit anderen Worten, es soll der Druck nach allen Richtungen gleich sein. Unterziehen wir nun speciell die Wechselwirkung eines Atoms des ersten Körpers mit der Masse m und der Geschwindigkeit c , so wie eines Atoms des zweiten Körpers mit der Masse M und der Geschwindigkeit C der Betrachtung. Wir setzen voraus, daß die Geschwindigkeiten der übrigen Atome bereits so gewählt seien, daß sie von den Atomen m und M durchschnittlich weder lebendige Kraft aufnehmen, noch an sie abgeben, so wie auch daß sie die Projection der progressiven Bewegung des gemeinsamen Schwerpunktes beider Atome auf eine beliebige Richtung im Durchschnitt nicht ändern, was in der That stattfinden muß, wenn eine Stabilität des Zustandes beider Körper in unserem Sinne vorhanden sein soll. (Für den Fall, daß beide Körper ruhen, ist die mittlere Bewegung des Schwerpunktes $= 0$; es ist jedoch nicht nöthig, diese Beschränkung einzuführen.) Suchen wir nun die Bedingung dafür, daß das Atom m auch von M im Durchschnitt keine lebendige Kraft erhält; daß also auch zwischen ihnen Gleichgewicht der Wärme stattfindet. Es folgt aus unseren Annahmen, daß nach einer gewissen Zeit, deren Anfang und Ende mit t_1 und t_2 bezeichnet werden soll, die Summe der lebendigen Kräfte beider Atome, so wie die Bewegung des gemeinsamen Schwerpunktes nach einer beliebigen Richtung wieder dieselben Werthe annehmen werden; daß also, wenn wir mit v und V die Geschwindigkeiten nach dieser Zeit, mit φ und Φ die Winkel der Geschwindigkeiten c und C mit einer vorläufig noch willkürlich im Raume gelegenen Geraden G , mit ϑ und Θ die Winkel der durch die Richtungen von c und C und die Gerade G gelegten Ebenen mit einer ebenfalls willkürlich durch G gelegten Ebene, endlich mit

φ' , Φ' , ϑ' und Θ' die entsprechenden auf den Zustand nach der Zeit $t_2 - t_1$ bezüglichen Winkel bezeichnen, folgende Gleichungen gelten:

$$\frac{mv^2}{2} + \frac{MV^2}{2} = \frac{mc^2}{2} + \frac{MC^2}{2} \quad (1^a)$$

$$mv \cos \varphi' + MV \cos \Phi' = mc \cos \varphi + MC \cos \Phi \quad (1^b)$$

[S. 3]

$$\begin{aligned} mv \sin \varphi' \cos \vartheta' + MV \sin \Phi' \cos \Theta' &= mc \sin \varphi \cos \vartheta + MC \sin \Phi \cos \Theta \\ mv \sin \varphi' \sin \vartheta' + MV \sin \Phi' \sin \Theta' &= mc \sin \varphi \sin \vartheta + MC \sin \Phi \sin \Theta \end{aligned} \quad (2)$$

Wir wollen nun die Lage der Geraden G so wählen, daß

$$mv \sin \varphi' \cos \vartheta' = mc \sin \varphi \cos \vartheta \quad (3)$$

und

$$mv \sin \varphi' \sin \vartheta' = mc \sin \varphi \sin \vartheta$$

wird; wir haben alsdann wegen der Gleichungen (2) auch

$$\begin{aligned} MV \sin \Phi' \cos \Theta' &= MC \sin \Phi \cos \Theta \\ MV \sin \Phi' \sin \Theta' &= MC \sin \Phi \sin \Theta \end{aligned} \quad (4)$$

Diese Bedingung wird erfüllt, indem wir uns alle Kräfte, die auf m gewirkt haben, mit den Zeitdifferentialen, während welcher sie wirkten, multiplicirt, an einem beliebigen Punkt des Raumes angebracht denken, und die Richtung der Resultirenden aller dieser Kräfte als Richtung der Geraden G annehmen. Wenn daher X , Y und Z die in einem Augenblick auf m in den Richtungen der Coordinatenachsen wirksamen Kräfte sind, so ist G die Resultante der ebenfalls nach den Coordinatenachsen wirkend gedachten drei Kräfte:

$$\int_{t_1}^{t_2} X dt, \quad \int_{t_1}^{t_2} Y dt, \quad \int_{t_1}^{t_2} Z dt.$$

Alsdann folgt, wenn man die Gleichungen (3) quadriert und addirt und schließlich durch $2m$ dividirt

$$\frac{mv^2}{2} \sin^2 \varphi' = \frac{mc^2}{2} \sin^2 \varphi; \quad (5)$$

eben so geben die Gleichungen (4):

$$\frac{MV^2}{2} \sin^2 \Phi' = \frac{MC^2}{2} \sin^2 \Phi. \quad (6)$$

Mit Berücksichtigung der neuen Gleichungen (5) und (6) verwandelt sich (1^a) in:

$$\frac{mv^2 \cos^2 \varphi'}{2} + \frac{MV^2 \cos^2 \Phi'}{2} = \frac{mc^2 \cos^2 \varphi}{2} + \frac{MC^2 \cos^2 \Phi}{2}; \quad (7)$$

[S. 4] und kann die dem Atom m zugeführte lebendige Kraft

$$l = \frac{mv^2}{2} - \frac{mc^2}{2}$$

auch ausgedrückt werden durch

$$l = \frac{mv^2 \cos^2 \varphi'}{2} - \frac{mc^2 \cos^2 \varphi}{2}. \quad (8)$$

Eliminirt man nun aus den Gleichungen (7) und (1^b) einmal V , dann v , so erhält man für v und V folgende aus der Theorie des Stoßes bekannte Systeme von Bestimmungsgleichungen:

$$v \cos \varphi' = c \cos \varphi$$

$$V \cos \Phi' = C \cos \Phi$$

und

$$v \cos \varphi' = \frac{2MC \cos \Phi + (m - M)c \cos \varphi}{m + M}$$

$$V \cos \Phi' = \frac{2mc \cos \varphi + (M - m)C \cos \Phi}{m + M}.$$

Das erste System gibt die Werthe vor der Zeit $t_2 - t_1$ und würde, falls es auch nach dieser Zeit gültig wäre, doch $l = 0$ liefern, daher das Wärmegleichgewicht nicht stören; der Werth von v des zweiten Systems jedoch in Gleichung (8) substituirt, gibt:

$$l = \frac{2mM}{(m + M)^2} [MC^2 \cos^2 \Phi - mc^2 \cos^2 \varphi + (m - M)cC \cos \varphi \cos \Phi]. \quad (9)$$

Nachdem m und M die Geschwindigkeiten v und V erhalten haben, wird der eben beschriebene Proceß von neuem beginnen, wobei nun v und V die Rolle von c und C übernehmen und so fort bis ins Unendliche. Es fragt sich, wann die an m mitgetheilte lebendige Kraft im Mittel = 0 sein wird. Zuerst besprechen wir die Winkel φ und Φ ; offenbar besteht bei der Mannigfaltigkeit der auf m wirkenden Kräfte und der Willkürlichkeit der Bewegungsrichtung der Atome (denn von regelmäßigen Bewegungen ist hier nicht die Rede, da sich selbe nach andern von ihrer Natur abhängigen Gesetzen fortpflanzen würden) keine diese Winkel bestimmende Relation; es wird daher wohl die einzig sachgemäße Annahme sein, daß für die [S. 5] Geschwindigkeiten c und C jede beliebige Richtung im Raume bei einer gewissen Richtung von G gleich wahrscheinlich ist. Eine einfache Betrachtung lehrt, daß man alsdann das Mittel l' der mitgetheilten lebendigen Kraft bezüglich aller möglichen Richtungen findet, indem man den in Gleichung (9) gegebenen Werth von l mit $\frac{\sin \varphi d\varphi}{2}$ multiplicirt und bezüglich φ von 0 bis π integrirt; dasselbe gilt von Φ . Führt man die Integrationen wirklich aus, so erhält man:

$$l' = \frac{4mM}{3(m + M)^2} \left(\frac{MC^2}{2} - \frac{mc^2}{2} \right).$$

Ferner werden die Zeitmomente, in denen der erste der besprochenen Processe aufhört und der zweite beginnt, oder der zweite aufhört und der dritte beginnt u. s. f. für jede GröÙe von

$$\frac{mc^2}{2} + \frac{MC^2}{2},$$

so wie jede Geschwindigkeit und Geschwindigkeitsrichtung des beiden Atomen gemeinsamen Schwerpunktes, durch die man immer den Beginn der Processe charakterisiren mag, im Allgemeinen derart im ganzen Verlauf der Zeit vertheilt sein, dass eine Geschwindigkeit um so öfter von einem solchen Moment getroffen wird, je häufiger sie vorkommt und durch je längere Zeit sie andauert, oder umgekehrt: die verschiedenen Geschwindigkeiten entstehen eben dadurch, daß dem Atom unregelmäßig bald lebendige Kraft mitgetheilt, bald wieder entzogen wird und das Verhältniß der Zeit, während welcher eine gewisse Geschwindigkeit stattfindet, zur ganzen Zeit wird daher um so größer sein, nach je mehr Processen diese Geschwindigkeit wiederkehrt. Indem wir daher mit diesem Verhältniß den jeder Geschwindigkeit entsprechenden Werth l' multipliciren und bezüglich aller Geschwindigkeiten integriren, erhalten wir den Mittelwerth von l' mit Rücksicht auf den Wechsel der Geschwindigkeiten; bezeichnen wir ihn mit L , so ist

$$L = \frac{4mM}{3(m + M)^2} \left(\frac{\int \frac{MC^2}{2} dt}{\int dt} - \frac{\int \frac{mc^2}{2} dt}{\int dt} \right), \quad (10)$$

wobei bloß jene Geschwindigkeiten mitzuzählen sind, für die

$$\frac{mc^2}{2} + \frac{MC^2}{2},$$

[S. 6] so wie die Geschwindigkeit des gemeinsamen Schwerpunktes bestimmte, oder, wenn man will, zwischen zwei unendlich nahen Grenzen liegende Werthe besitzen. Da es jedoch gleichgiltig ist, welchen Werth ich hiezu auswähle, so muß L für jeden beliebigen verschwinden, wenn Gleichheit der Temperatur stattfinden soll; es muß daher auch unabhängig von

$$\frac{mc^2}{2} + \frac{MC^2}{2}$$

und der Bewegung des Schwerpunktes:

$$\frac{\int \frac{MC^2}{2} dt}{\int dt} = \frac{\int \frac{mc^2}{2} dt}{\int dt}$$

sein, wo die Integrale rechts und links nicht nothwendig zwischen denselben, wohl aber zwischen solchen Grenzen genommen werden müssen, daß man unabhängig von jeder Zufälligkeit die mittleren lebendigen Kräfte erhält. Es ist somit die Temperatur eine Function der mittleren lebendigen Kraft eines Atoms. Wir können nun diese Function so bestimmen, daß

1. zu gleichen Temperaturerhöhungen desselben Körpers um so genauer gleiche Wärmemengen erforderlich sind, je mehr es erlaubt ist von der durch die Wärme dabei geleisteten Arbeit abzusehen; es ist unmittelbar klar, daß alsdann die Temperatur

$$T = A \frac{\int \frac{mc^2}{2} dt}{\int dt} + B \quad (11)$$

gesetzt werden muß.

2. daß die übergehende Wärmemenge der Temperaturdifferenz proportional ist. Die Formel (10) scheint dafür zu sprechen, daß T alsdann ebenfalls die Form (11) bekäme; um sie jedoch strenge beweisend zu machen, müßten noch complicirte Untersuchungen angestellt werden, die wir aber, da die angeführte Thatsache nicht einmal experimentell allgemein nachgewiesen ist, ja Clausius sogar für Gase ein anderes Gesetz der Wärmeleitung fand, hier unterlassen wollen; jedenfalls liefert jedoch die Gleichung (10), falls man den in (11) gegebenen Werth für T gelten läßt, den Beweis, daß durch Leitung die Wärme immer vom wärmeren zum kälteren Körper übergeht.
3. daß bei absoluten Gasen die Ausdehnung oder besser das Product aus Druck und Volum der (absoluten) Temperatur proportional [S. 7]

ist. Da dieses Product bekanntlich der mittleren lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecüle proportional ist, so würde auch hieraus die Form (11) mit $B = 0$ für die absolute Temperatur folgen, wenn nachgewiesen wäre, daß die mittlere lebendige Kraft der progressiven Bewegung der Molecüle der mittleren lebendigen Kraft der Atome proportional sein muß.

Dies soll im folgenden versucht werden.

II. Relation zwischen der mittleren lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molecüle und der mittleren lebendigen Kraft der Atome.

Wir wollen, um diese Relation aufzufinden, ganz denselben Weg, wie bei der vorigen Deduction einschlagen, indem wir die unregelmäßige Mittheilung lebendiger Kraft auf elastische Stöße zurückzuführen suchen. Es bestehe das Gasmolecül aus mehreren Atomen mit den Massen $m, m_1, m_2 \dots$ und den Geschwindigkeiten $c, c_1, c_2 \dots$. Wir betrachten, wie früher, die Einwirkung des Atoms m auf irgend ein fremdes M , sei es von den übrigen Gasmolecülen, sei es von den das Gas umschließenden festen oder flüssigen Körpern. Das betrachtete Molecül sei anfangs außerhalb der Wirkungssphäre von M , gelange mit dem M enthaltenden Molecül zum Zusammenstoß und entferne sich schließlich wieder aus dessen Wirkungssphäre. Wir wollen nun so lange abwarten, bis (vielleicht nach verschiedenen anderen Zusammenstößen) $m_1, m_2 \dots$ ganz dieselben Geschwindigkeiten und Geschwindigkeitsrichtungen wie anfangs erhalten, während für m und M folgende Gleichungen gelten, deren Bedeutung aus dem Früheren bekannt ist:

$$\begin{aligned}\frac{mv^2}{2} + \frac{MV^2}{2} &= \frac{mc^2}{2} + \frac{MC^2}{2} \\ mv \cos \varphi' + MV \cos \Phi' &= mc \cos \varphi + MC \cos \Phi \\ mv \cos \chi' + MV \cos X' &= mc \cos \chi + MC \cos X \\ mv \cos \psi' + MV \cos \Psi' &= mc \cos \psi + MC \cos \Psi,\end{aligned}$$

wo wiederum v und V die Geschwindigkeiten am Ende der betrachteten Zeit, φ , Φ , φ' und Φ' die Winkel der Geschwindigkeiten c , C , v und V mit der ganz wie vorhin bezüglich m und M gewählten Geraden [S. 8] G ; χ , X , χ' und X' , so wie ψ , Ψ , ψ' und Ψ' aber die Winkel derselben Geschwindigkeiten mit zwei, sowohl unter einander als auch auf G senkrechten Geraden sind. Die entsprechenden auf $m_1, m_2 \dots$ bezüglichen Größen werden wir mit dem respectiven Index 1, 2... bezeichnen. Man erhält wie früher die Gleichungen:

$$\begin{aligned}v \cos \varphi' &= \frac{2MC \cos \Phi + (m - M)c \cos \varphi}{m + M} \\ v \cos \chi' &= c \cos \chi \\ v \cos \psi' &= c \cos \psi\end{aligned}\tag{12}$$

Es handelt sich nun um den Zuwachs λ , den die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung des Schwerpunktes des Molecüls nach der betrachteten Zeit erfährt. Zunächst ist, wenn ξ, η, ζ und ξ', η', ζ' die Projectionen der Geschwindigkeiten des Schwerpunktes vor und nach der betrachteten Zeit auf die Richtung G , so wie auf beide darauf senkrechten Richtungen bezeichnen:

$$\lambda = \frac{m + m_1 + m_2 \dots}{2} (\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2 - \xi^2 - \eta^2 - \zeta^2).\tag{13}$$

Ferner ergibt sich, wenn man mit $\Sigma \alpha_k$ eine Summe bezeichnet, in der dem α der Reihe nach die Indices 1, 2... zu geben sind:

$$\begin{aligned}\xi &= \frac{mc \cos \varphi + \Sigma m_k c_k \cos \varphi_k}{m + \Sigma m_k}, \\ \eta &= \frac{mc \cos \chi + \Sigma m_k c_k \cos \chi_k}{m + \Sigma m_k}, \\ \zeta &= \frac{mc \cos \psi + \Sigma m_k c_k \cos \psi_k}{m + \Sigma m_k},\end{aligned}$$

daher:

$$\begin{aligned}\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2 &= \frac{1}{(m + \Sigma m_k)^2} \{ m^2 c^2 + \Sigma m_k^2 c_k^2 + 2mc \cos \varphi \Sigma m_k c_k \cos \varphi_k + \\ &\quad + 2\Sigma \Sigma m_k c_k \cos \varphi_k m_l c_l \cos \varphi_l \dots \}\end{aligned}\tag{14}$$

es folgen noch die Glieder, die χ und ψ statt φ enthalten.

Die Bedeutung der Doppelsumme ist klar. Substituirt man ferner in die den Ausdrücken für ξ, η, ζ analogen Werthe für ξ', η', ζ' , die in den Gleichungen (12) gegebenen Werthe, so folgt:

[S. 9]

$$\begin{aligned}\xi' &= \frac{m[2MC \cos \Phi + (m - M)c \cos \varphi] + (m + M)\Sigma m_k c_k \cos \varphi_k}{(m + M)(m + \Sigma m_k)} \\ \eta' &= \eta; \quad \zeta' = \zeta;\end{aligned}$$

daher endlich nach Gleichung (13):

$$\lambda = \frac{m^2[2M^2C^2 \cos^2 \Phi + 2M(m-M)cC \cos \varphi \cos \Phi - 2mMc^2 \cos^2 \varphi]}{(m+M)^2(m+\Sigma m_k)} + \frac{2mM(C \cos \Phi - c \cos \varphi)\Sigma m_k c_k \cos \varphi_k}{(m+M)(m+\Sigma m_k)}. \quad (15)$$

m und M sind hier ganz zufällig gewählte Atome; wir können daher, wie früher, annehmen, daß die Richtungen ihrer Geschwindigkeiten bei der gewählten Summe ihrer lebendigen Kräfte und Bewegung ihres Schwerpunktes weder von einander noch von der Richtung G abhängig sind, daß sich also G gegenüber den Richtungen von c und C wie eine willkürlich im Raum gezogene Gerade verhält. Wir werden daher den Mittelwerth bezüglich aller Φ finden, indem wir mit $\frac{\sin \Phi d\Phi}{2}$ multipliciren und zwischen 0 und π integriren; in gleicher Weise tragen wir der Willkürlichkeit von φ in allen von $\varphi_1, \varphi_2 \dots$ unabhängigen Gliedern Rechnung. Anders jedoch verhält es sich mit $\varphi_1, \varphi_2 \dots$; es wäre nämlich möglich, daß die Winkel der Geschwindigkeiten der übrigen Atome des Molecüls mit der beliebigen Geraden G in gewisser Weise von φ abhängig wären und es braucht, wenn wir mit $f(\varphi, \varphi_k)d\varphi d\varphi_k$ die Wahrscheinlichkeit, daß φ zwischen den Grenzen φ und $\varphi + d\varphi$, φ_k aber zwischen den Grenzen φ_k und $\varphi_k + d\varphi_k$ liegt, nicht nothwendig

$$f(\varphi, \varphi_k)d\varphi d\varphi_k = \frac{\sin \varphi \sin \varphi_k d\varphi d\varphi_k}{4}$$

zu sein. Wir haben daher das letzte Glied der Formel (15) mit $f(\varphi, \varphi_k)d\varphi d\varphi_k$ unter dem Summenzeichen zu multipliciren und zweimal zwischen 0 und π zu integriren, was in Verbindung mit den früher erwähnten Integrationen den Mittelwerth

$$\lambda' = \frac{4m^2M}{3(m+M)^2(m+\Sigma m_k)} \left(\frac{MC^2}{2} - \frac{mc^2}{2} \right) - \frac{2M}{(m+M)(m+\Sigma m_k)} \int_0^\pi \int_0^\pi mc \cos \varphi \Sigma m_k c_k \cos \varphi_k f(\varphi, \varphi_k) d\varphi d\varphi_k$$

[S. 10] liefert. Nimmt man hier, vollkommen wie es bei l' geschah, das Mittel der Geschwindigkeiten bezüglich ihrer Veränderlichkeit mit der Zeit, so erhält man als Durchschnittswerth der Vermehrung der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung des Molecüls:

$$\Lambda = \frac{4m^2M}{3(m+M)^2(m+\Sigma m_k)} \left(\frac{\int \frac{MC^2}{2} dt}{\int dt} - \frac{\int \frac{mc^2}{2} dt}{\int dt} \right) - \frac{2M}{(m+M)(m+\Sigma m_k)} \frac{\int_0^\pi \int_0^\pi \int mc \cos \varphi \Sigma m_k c_k \cos \varphi_k f(\varphi, \varphi_k) d\varphi d\varphi_k dt}{\int dt},$$

wo das Integral bezüglich der Zeit wieder über ein hinlänglich großes, im Übrigen aber willkürliches Intervall zu erstrecken ist. Soll sich nun das Gas in einem stationären Zustande befinden, so daß bei den Molecülarstößen durchschnittlich weder lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegungen in lebendige Kraft der Bewegungen der Atome im Molecül, die die Bewegung des Schwerpunktes nicht afficiren (Schwingungen um mit den Molecülen fortschreitende Gleichgewichtslagen oder Molecülarrotationen), noch umgekehrt verwandelt wird, so muß

$$\Lambda = 0$$

sein. Berücksichtigt man außerdem die als Bedingung des Wärmegleichgewichtes zwischen $M, m, m_1 \dots$ gefundenen Gleichungen:

$$\frac{\int \frac{MC^2}{2} dt}{\int dt} = \frac{\int \frac{mc^2}{2} dt}{\int dt} = \frac{\int \frac{m_1 c_1^2}{2} dt}{\int dt} = \dots, \quad (16)$$

so erhält man die Bedingung:

$$\frac{\int_0^\pi \int_0^\pi \int mc \cos \varphi \Sigma m_k c_k \cos \varphi_k f(\varphi, \varphi_k) d\varphi d\varphi_k dt}{\int dt} = 0, \quad (17)$$

mit deren Hülfe man leicht die mittlere lebendige Kraft der fortschreitenden Melecularbewegung P bestimmt. Nimmt man nämlich von den in Gleichung (14) für $\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2$ gegebenen Werthen in der bereits bekannten Weise das Mittel und multiplicirt mit

$$\frac{m + \Sigma m_k}{2},$$

so erhält man

[S. 11]

$$P = \frac{1}{m + \Sigma m_k} \left\{ m \frac{\int \frac{mc^2}{2} dt}{\int dt} + \Sigma m_k \frac{\int \frac{m_k c_k^2}{2} dt}{\int dt} + \frac{\int_0^\pi \int_0^\pi \int mc \cos \varphi \Sigma m_k c_k \cos \varphi_k f(\varphi, \varphi_k) d\varphi d\varphi_k dt}{\int dt} + \frac{\int_0^\pi \int_0^\pi \int \Sigma m_k m_l c_k \cos \varphi_k c_l \cos \varphi_l f(\varphi_k, \varphi_l) d\varphi_k d\varphi_l dt}{\int dt} \right. \\ \left. \vdots \right\}$$

wo wieder die entsprechenden Glieder mit χ und ψ zu ergänzen sind. Hier fällt die zweite Reihe in Folge Gleichung (17) aus; ferner überzeugt man sich leicht, wenn man dieselben Schlüsse wie auf m auch auf $m_1, m_2, \dots$ anwendet, daß die dritte Reihe ebenfalls gleich 0 ist. Überdies haben wir bereits erinnert, daß sich G gegen φ wie eine willkürlich gezogene Gerade verhält; die Folge davon ist, daß die Gleichung (17) auch für alle anderen Geraden, daher auch, wenn man χ und ψ statt φ setzt, gültig bleibt und alle folgenden Reihen im Ausdruck für P ebenfalls verschwinden. Die erste aber geht unter Berücksichtigung der Gleichungen (16) über in:

$$\left(m \frac{\int \frac{mc^2}{2} dt}{\int dt} + \Sigma m_k \frac{\int \frac{m_k c_k^2}{2} dt}{\int dt} \right)$$

und man erhält daher, durch $m + \Sigma m_k$ weg dividirend, den einfachen Ausdruck:

$$P = \frac{\int \frac{mc^2}{2} dt}{\int dt},$$

d. h. die mittlere lebendige Kraft der progressiven Bewegung eines Molecüls ist gleich der mittleren lebendigen Kraft eines Atoms.

Da nun der Ausdruck pv (das Product aus Druck und Volum) bei permanenten Gasen der ersteren proportional ist, so folgt, daß er es auch der letzteren ist und daher zur Erfüllung der Gleichung:

$$pv = T \text{ const.}$$

[S. 12] erforderlich ist, daß die Temperatur der mittleren lebendigen Kraft eines Atoms proportional gesetzt werde.

Es sei hier noch kurz bemerkt, daß, falls man annimmt, der Winkel der Geschwindigkeit eines Atoms mit einer beliebigen Geraden sei gänzlich unabhängig von dem Winkel der Geschwindigkeiten der übrigen Atome desselben Molecüls mit derselben Geraden, die Bedingung (17) erfüllt ist.

Denn es wird dann:

$$f(\varphi, \varphi_k) = \frac{\sin \varphi \sin \varphi_k}{4}$$

und

$$\frac{\int_0^\pi \int_0^\pi \int c \cos \varphi c_k \cos \varphi_k f(\varphi, \varphi_k) d\varphi d\varphi_k dt}{\int dt} = \frac{\int c c_k dt \cdot \int_0^\pi d \cos^2 \varphi \int_0^\pi d \cos^2 \varphi_k}{16 \int dt} = 0$$

und es scheint nicht unwahrscheinlich, daß die obige Annahme in der Natur wirklich statt hat; wenigstens ist hiermit bewiesen, daß im Falle ihrer Gültigkeit fortschreitende Bewegung und innere Bewegung der Molecüle sich das Gleichgewicht halten und es ist nicht recht einzusehen, weßhalb diese Unabhängigkeit der Bewegungsrichtungen der Atome sonst gestört werden sollte.

III. Begründung des Ampère'schen, Dulong-Petit'schen und Neumann'schen Gesetzes für Gase.

Wir wollen den eben für P gefundenen Ausdruck zur Ableitung einiger die Theorie der Gase betreffenden Relationen benützen, die, wenn sie auch dem vorgesetzten Zwecke dieser Abhandlung nicht förderlich sind, sich doch natürlich an das Vorhergehende anschließen. Wir nehmen an, das Gas enthalte N Molecüle, jedes Molecül aber sei aus a Atomen des ersten der das Gas bildenden Grundstoffe mit den Massen m und mittleren lebendigen Kräften $\frac{mc^2}{2}$, ferner aus a_1 Atomen des zweiten Grundstoffes mit den Massen m_1 und lebendigen Kräften $\frac{m_1 c_1^2}{2}$ u. s. f. im Ganzen aus n Atomen zusammengesetzt. [S. 13] Es ist hier zum ersten Male nothwendig, von dem im Gase vorhandenen Äther zu abstrahiren, während in allem frühern die Atome eben so gut Äther- als Körperatome sein konnten. Alsdann ist das Product aus Druck und Volum des Gases

$$pv = \frac{2NP}{3} = \frac{Nmc^2}{3} \quad (18)$$

nach einer von Krönig, Rankine und Clausius abgeleiteten Formel. Die Temperatur ist, wenn man den Proportionalitätsfactor A der Einfachheit wegen $= 1$ setzt, wie wir es in der Folge immer thun werden:

$$T = \frac{mc^2}{2}; \quad (19)$$

dividirt man (18) durch (19), so ergibt sich:

$$\frac{pv}{T} = \frac{2N}{3}$$

d. h. die Anzahl der Molecüle ist in beliebigen Gasen, für gleiche Werthe von $\frac{pv}{T}$ gleich, das Ampère'sche Gesetz.

Ferner ist die gesammte im Gase enthaltene lebendige Kraft, welche, wenn wir die Wärme in Arbeitseinheiten messen, zugleich die Wärmemenge darstellt:

$$Q = N \left(\frac{amc^2}{2} + \frac{a_1 m_1 c_1^2}{2} + \frac{a_2 m_2 c_2^2}{2} \dots \right) = \frac{Nnmc^2}{2}.$$

Führen wir daher dem Gase die Wärmemenge ΔQ bei constantem Volum zu und bezeichnen die Veränderungen aller Größen mit dem Zeichen Δ , so wird

$$\Delta Q = Nnm\Delta \frac{c^2}{2},$$

$$\Delta T = m\Delta \frac{c^2}{2};$$

daher die Wärmecapacität bezogen auf die Volumseinheit bei constantem Volum

$$\gamma = \frac{\Delta Q}{v\Delta T} = \frac{Nn}{v} = \frac{3p}{2T} \cdot n.$$

[S. 14] γ ist also constant und da wir voraussetzen, daß die Volumseinheiten bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke genommen wurden, proportional der Anzahl der Atome im Molecül, daher nach dem vorigen Gesetze proportional der Summe der Volume der einfachen Gase, die ein Volum des zusammengesetzten bilden. Dieses Gesetz fand Masson in seiner Abhandlung „sur la correlation des propriétés physiques des corps“ bis auf wenige Ausnahmen experimentell bestätigt. Es folgt daraus zugleich, daß die specifische Wärme bei constantem Volum bezogen auf die Gewichtseinheit proportional der Anzahl der Atome im Molecül dividirt durch das Äquivalent des Körpers ist.

Führen wir dagegen dem Gase die Wärmemenge $\Delta'Q$ bei constantem Druck zu, so wird

$$\Delta'Q = Nnm\Delta'\frac{c^2}{2} + p\Delta'v$$

$$\Delta'T = m\Delta'\frac{c^2}{2}.$$

$p\Delta'v$ bestimmt sich leicht aus Gleichung (18), die mit Rücksicht auf die Unveränderlichkeit von p liefert:

$$p\Delta'v = \frac{2}{3}Nm\Delta'\frac{c^2}{2};$$

daher

$$\Delta'Q = Nm\Delta'\frac{c^2}{2}\left(n + \frac{2}{3}\right);$$

es wird also die specifische Wärme unter constantem Druck bezogen auf die Volumeinheit:

$$\gamma' = \frac{\Delta'Q}{v\Delta'T} = \frac{p}{T}\left(\frac{3n}{2} + 1\right)$$

und

$$\gamma' - \gamma = \frac{p}{T},$$

daher endlich

$$\frac{2\gamma}{3(\gamma' - \gamma)} = n.$$

[S. 15] Diese Formel würde eine unmittelbare Berechnung der Anzahl der Atome im Molecül gestatten; hier tritt jedoch eine eigenthümliche Schwierigkeit ein, indem die Rechnung, wenn man $\frac{\gamma'}{\gamma}$ für Luft und die meisten einfachen Gase $= 1 \cdot 411$ annimmt, für n eine wenig größere Zahl als $1\frac{1}{2}$ liefert, ein Resultat, das im Allgemeinen nicht recht denkbar ist, man müßte denn annehmen, daß die betreffenden Gase aus zwei Theilen bestünden, von denen der eine 1, der andere 2 Atome im Molecül enthielten. Nicht viel wahrscheinlicher ist die Annahme, daß diese Nichtübereinstimmung von der Vernachlässigung der im Gase vorhandenen Äthermasse herrühre. Bestimmt man $\frac{\gamma' - \gamma}{\gamma}$ aus den von Regnault gefundenen Wärmecapacitäten der Gase, indem man $\gamma' - \gamma$ constant $= 0 \cdot 0696$ setzt und berücksichtigt, daß bei der Beobachtung γ auch die auf innere Arbeit verwendete Wärme enthält, daher $\frac{\gamma' - \gamma}{\gamma}$ nothwendig zu klein ausfällt, so erhält man n beiläufig für Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Stickstoffoxyd, Kohlenoxydul, Chlorwasserstoff $= 1\frac{1}{2}$, für Chlor, Brom, Schwefelwasserstoff, Wasserdampf, Ammoniak $= 2$, für Stickstoffoxydul, Kohlensäure, schwefelige Säure, die Kohlenwasserstoffe $= 2\frac{1}{2}$, für Schwefelkohlenstoff $= 3$ u. s. f. Sieht man von der absoluten Größe dieser Zahlen ab, so zeigt sich, daß sie sich nicht wie die nach dem Ampère'schen Gesetze berechneten Atomzahlen im Molecül, sondern wie meist um 1 oder 2 größere ganze Zahlen verhalten, wobei allerdings sonderbar erscheinen muß, daß sich die von Masson aus dem Tone einer mit dem Gase angeblasenen Pfeife bestimmten Werthe für $\frac{\gamma' - \gamma}{\gamma}$ wirklich bis auf wenige Ausnahmen wie die Zahlen der Atome verhalten. Nimmt man hiezu noch, daß die von Dulong gefundenen Zahlen

sich wieder ganz anders verhalten, von den früher angestellten Versuchen gar nicht zu reden, so muß man allerdings gestehen, daß die experimentellen Daten noch nicht jene Übereinstimmung erhalten haben, um sichere theoretische Schlüsse über die Zusammensetzung der Gase darauf gründen zu können. Sehr wahrscheinlich erscheint jedoch die von Clausius aufgestellte Hypothese, daß auch in einfachen Gasen wenigstens 2 Atome zu einem Molecül vereint sind.

[S. 16]

IV. Beweis des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie.

Der gewonnene Begriff der Temperatur macht es uns möglich, sofort zum Beweise des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie überzugehen und zwar soll derselbe in seiner allgemeinsten zuerst von Clausius aufgestellten Form

$$\int \frac{dQ}{T} \geq 0 \quad (20)$$

dargethan werden.

Wir wollen, um nicht durch Einführung zu vieler neuer Größen auf einmal die Rechnung zu verwirren, zunächst den Fall betrachten, daß Druck und Gegendruck während des ganzen Processes einander gleich sind, so wie daß im Innern des Körpers beständig entweder Wärmegleichgewicht oder ein stationärer Wärmestrom stattfindet, so daß der Körper, wenn man den Proceß zu einer beliebigen Zeit unterbräche, in seinem augenblicklichen Zustand beharren würde. Für diesen Fall gilt in (20) das Gleichheitszeichen. Denken wir uns den Körper zunächst während einer gewissen Zeit bei constanter Temperatur und constantem Volum und Druck erhalten, so werden die Atome im Allgemeinen krummlinige Bahnen mit variabler Geschwindigkeit beschreiben. Wir wollen nun voraussetzen, jedes beliebig gewählte Atom kehre bei jedem Zustande des Körpers nach einer gewissen (wenn auch beliebig großen) Zeit, deren Anfang und Ende wir t_1 und t_2 nennen wollen, mit derselben Geschwindigkeit und Bewegungsrichtung an denselben Ort zurück, beschreibe also eine geschlossene Curve, und wiederhole nach dieser Zeit seine Bewegung, wenn auch nicht in ganz gleicher, so doch in so ähnlicher Weise, daß die mittlere lebendige Kraft während der Zeit $t_2 - t_1$ als die mittlere lebendige Kraft des Atoms während einer beliebig langen Zeit angesehen werden kann und daß daher die Temperatur jenes Atoms

$$T = \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1}$$

ist. [S. 17] Es werde nun jedem Atome eine unendlich kleine lebendige Kraft ε zugeführt und zwar so, daß dieselbe jedesmal auf die Arbeitsleistung und Erhöhung der lebendigen Kraft dieses Atoms verwendet wird, sich also die verschiedenen Atome unter einander durchschnittlich nichts von der zugewachsenen lebendigen Kraft mittheilen. Wäre die Zufuhr nicht gleich anfangs so geschehen, so würden wir so lange warten, bis das Wärmegleichgewicht oder die stationäre Strömung zurückgekehrt wäre und den alsdann sich herausstellenden mittleren Zuwachs an lebendiger Kraft mehr der von jedem Atom bei der Zustandsänderung geleisteten durchschnittlichen Arbeit mit ε bezeichnen. Zugleich sollen sich Druck und Volum des Körpers unendlich wenig ändern. Es wird dann offenbar das betrachtete Atom eine von der früheren unendlich wenig verschiedene Curve beschreiben. Wir bezeichnen nun die Zeit, zu der sich das Atom an einem Ort der neuen Curve befindet, der von dem Orte des Atoms zur Zeit t_1 unendlich wenig absteht, mit t'_1 , die Zeit, zu der das Atom an denselben Ort der neuen Bahn mit derselben Geschwindigkeit zurückkehrt, mit t'_2 und wollen die Veränderung des im Zähler von T stehenden Integrals

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt = \frac{m}{2} \int_{s_1}^{s_2} c ds$$

suchen, wo ds das Differential des Bogens der vom Atom beschriebenen Curve, s_1 und s_2 die den Zeiten t_1 und t_2 entsprechenden Werthe dieses Bogens sind. Diese Veränderung sei:

$$\frac{m}{2}\delta \int_{s_1}^{s_2} cds = \frac{m}{2} \int_{s'_1}^{s'_2} c' ds' - \frac{m}{2} \int_{s_1}^{s_2} cds,$$

wobei die mit Strichen bezeichneten Größen der veränderten Curve angehören, s'_1 und s'_2 aber die den Zeiten t'_1 und t'_2 entsprechenden Bögen der neuen Curve sind. Um von der Variation der Grenzen Umgang nehmen zu können, wollen wir auch ds als variabel betrachten und erhalten:

$$\frac{m}{2}\delta \int_{s_1}^{s_2} cds = \frac{m}{2} \int_{s_1}^{s_2} (\delta c \cdot ds + c\delta ds); \quad (21)$$

[S. 18] hier ist:

$$\frac{m}{2} \int_{s_1}^{s_2} \delta c \cdot ds = \int_{t_1}^{t_2} \frac{dt}{2} \delta \frac{mc^2}{2},$$

ferner hat man, wenn X, Y, Z die Componenten der auf das Atom wirkenden Kräfte nach den Coordinatenachsen sind:

$$\begin{aligned} d\frac{mc^2}{2} &= Xdx + Ydy + Zdz \\ d\delta \frac{mc^2}{2} &= \delta Xdx + Xd\delta x + \delta Ydy + Yd\delta y + \delta Zdz + Zd\delta z = \\ &= d(X\delta x + Y\delta y + Z\delta z) + \delta Xdx - dX\delta x + \delta Ydy - dY\delta y \\ &\quad + \delta Zdz - dZ\delta z. \end{aligned}$$

Integrirt man hier und berücksichtigt zur Bestimmung der Integrationsconstante, daß, wenn die rechte Seite = 0 ist, $\delta \frac{mc^2}{2} = \varepsilon$ sein muß, so erhält man:

$$\begin{aligned} \delta \frac{mc^2}{2} - \varepsilon &= X\delta x + Y\delta y + Z\delta z + \\ &+ \int (\delta Xdx - dX\delta x + \delta Ydy - dY\delta y + \delta Zdz - dZ\delta z). \end{aligned}$$

Hier stellt der Ausdruck links die Differenz der lebendigen Kräfte, der Ausdruck rechts in der ersten Zeile die vom Atom gewonnene Arbeit, daher nothwendig das Integral in der zweiten Zeile die an andere Atome mitgetheilte lebendige Kraft dar; dieselbe braucht zwar nicht für jede Zeit zu verschwinden, aber ihr Mittelwerth während der Zeit $t_2 - t_1$, daher auch das Integral über diesen Zeitraum erstreckt, ist unserer Annahme gemäß = 0. Die Berücksichtigung dieser Thatsache ergibt daher:

$$\begin{aligned} \int_{t_1}^{t_2} \frac{dt}{2} \delta \frac{mc^2}{2} &= \frac{t_2 - t_1}{2} \varepsilon + \frac{1}{2} \int_{t_1}^{t_2} (X\delta x + Y\delta y + Z\delta z) dt \\ &= \frac{t_2 - t_1}{2} \varepsilon + \frac{m}{2} \int_{t_1}^{t_2} \left(\frac{d^2x}{dt^2} \delta x + \frac{d^2y}{dt^2} \delta y + \frac{d^2z}{dt^2} \delta z \right) dt, \end{aligned} \quad (22)$$

eine Formel, die übrigens auch direct aus dem Umstande folgt, daß ε die Summe der dem Atom im Mittel zugewachsenen lebendigen Kraft und der von ihm durchschnittlich geleisteten Arbeit ist.

Weiter ergibt sich wegen $ds = \sqrt{dx^2 + dy^2 + dz^2}$ und $c = \frac{ds}{dt}$

$$\frac{m}{2} \int_{s_1}^{s_2} c\delta ds = \frac{m}{2} \int_{s_1}^{s_2} \left(\frac{dx}{dt} d\delta x + \frac{dy}{dt} d\delta y + \frac{dz}{dt} d\delta z \right). \quad (23)$$

Substituirt man die Werthe (22) und (23) in die Gleichung (21), so wird:

$$\begin{aligned}\frac{m}{2}\delta \int_{s_1}^{s_2} cds &= \frac{t_2 - t_1}{2}\varepsilon + \int_{t_1}^{t_2} d\frac{m}{2} \left(\frac{dx}{dt}\delta x + \frac{dy}{dt}\delta y + \frac{dz}{dt}\delta z \right) = \\ &= \frac{t_2 - t_1}{2}\varepsilon + \left\{ \frac{m}{2} \left(\frac{dx}{dt}\delta x + \frac{dy}{dt}\delta y + \frac{dz}{dt}\delta z \right) \right\}_{t_1}^{t_2}.\end{aligned}$$

Weil nun aber das Atom zu den Zeiten t_1 und t'_1 gerade dieselbe Lage und Geschwindigkeit, wie zu den Zeiten t_2 und t'_2 hat, daher auch die Variationen zur Zeit t_1 denselben Werth wie zur Zeit t_2 haben, so nimmt das letzte Glied für beide Grenzen denselben Werth an, verschwindet also und es bleibt:

$$\varepsilon = \frac{m\delta \int_{s_1}^{s_2} cds}{t_2 - t_1} = \frac{2\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1},$$

welcher Werth, durch die Temperatur dividirt, liefert:

$$\frac{\varepsilon}{T} = \frac{2\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt} = 2\delta \log \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt.$$

Nehmen wir zunächst an, die Temperatur so wie die zugeführte Wärme sei während des ganzen Processes gleich für alle Theile des Körpers, so sind die gemachten Voraussetzungen erfüllt; alsdann ist aber die Summe aller ε gleich der gesammten dem Körper zugeführten Wärmemenge gemessen in Arbeitseinheiten. Nennen wir letztere δQ , so ist also:

[S. 20]

$$\begin{aligned}\delta Q = \Sigma \varepsilon &= 2\Sigma \frac{\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1} \\ \frac{\delta Q}{T} &= \frac{1}{T} \Sigma \varepsilon = 2\delta \Sigma \log \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt.\end{aligned}\tag{24}$$

Wenn nun die Temperatur des Körpers von Theil zu Theil veränderlich ist, so können wir uns denselben jedesmal in so kleine Elemente dk zerlegen, daß man in denselben Temperatur und Wärmezufuhr als gleichförmig ansehen kann; bezeichnet man alsdann die irgend einem Elemente sowohl von außen als auch von den übrigen Theilen des Körpers zugeführte Wärme mit $\delta Q \cdot dk$, so ist wie früher:

$$\frac{\delta Q}{T} \cdot dk = 2\delta \Sigma \log \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt,$$

wo die Summe über alle Atome des Elements dk zu erstrecken ist; daher:

$$\int \frac{\delta Q}{T} dk = 2\delta \Sigma \log \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt;$$

wenn man hier sowohl das Integral als auch die Summe über den ganzen Körper nimmt.

Hieraus ist ersichtlich, daß das Integral

$$\iint \frac{\delta Q}{T} dk,$$

wo sich die eine Integration auf das Zeichen δ bezieht, und das von Clausius die Entropie des Körpers genannt wurde, den Werth

$$2\Sigma \log \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt + C$$

besitzt und zwischen gleichen Grenzen verschwindet, wenn Druck und Gegendruck immer gleich sind.

Wäre zweitens diese Bedingung nicht erfüllt, so könnte man in jedem Augenblicke durch Hinzufügung neuer Kräfte diese Gleichheit [S. 21] herstellen. Die Wärmemenge, die in diesem letzteren Falle, der durch die hinzugedachten Kräfte auf den vorher betrachteten zurückgeführt ist, zugeführt werden müsste, um die gleichen Veränderungen des Volumens und der Temperatur des Körpers in allen seinen Theilen hervorzubringen, muß der Gleichung

$$\iint \frac{\delta Q}{T} dk = 0$$

genügen; allein dieselbe ist nothwendig größer als die wirklich zugeführte, indem sie bei einer Ausdehnung des Körpers auch noch den Druck der hinzugedachten nothwendig positiven Kräfte zu überwinden hat; bei einer Zusammendrückung aber immer ein Theil der drückenden Kräfte hinweggedacht und daher auch die von letzteren erzeugte Wärme im Falle des gleichen Druckes zugeführt werden muß. Es gilt also für die wirklich zugeführte Wärme nicht mehr das Gleichheitszeichen, sondern es wird:

$$\iint \frac{\delta Q}{T} dk < 0.$$

Ich will zunächst bemerken, wie man die Zeiten t_1 , t_2 , t'_1 und t'_2 und die dazugehörigen Bögen zu wählen hätte, falls das Atom eine auch nach beliebig langer Zeit nicht geschlossene Curve beschriebe. Zunächst müßte man die Zeiten t_1 und t_2 so weit von einander abstehend denken, daß die mittlere lebendige Kraft während $t_2 - t_1$ die wahre mittlere lebendige Kraft wäre, also wohl am besten so weit abstehend, als man nur immer will. Dann müßten t'_1 und t'_2 so beschaffen sein, daß der Ausdruck

$$\frac{dx}{dt} \delta x + \frac{dy}{dt} \delta y + \frac{dz}{dt} \delta z \quad (25)$$

für beide dieselben Werthe annimmt. Man überzeugt sich leicht, daß dieser Ausdruck gleich dem Product aus der Geschwindigkeit, der Verschiebung $\sqrt{\delta x^2 + \delta y^2 + \delta z^2}$ des Atoms und dem Cosinus des Winkels ist, den die Richtungen beider einschließen. Der zweiten Bedingung wird also am einfachsten genügt, wenn man s'_1 und s'_2 in jenen Punkten voraussetzt, wo die durch s_1 und s_2 zur ursprünglichen Bahncurve gelegten Normalebenen die variirte Bahn schneiden, für welchen Fall [S. 22] der Ausdruck (25) für beide Grenzen verschwindet. Übrigens würde die Variation der Grenzwerte, selbst wenn diese Bedingung nicht erfüllt wäre, in Vergleich zur Variation des Integrals verschwinden, wie aus dem Folgenden hervorgehen wird. Alsdann gelten ganz dieselben Schlüsse, die früher auf geschlossene Bahnen angewendet wurden, und man erhält wieder:

$$\iint \frac{\delta Q}{T} dk = 2\Sigma \log \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{\int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{mc^2}{2} dt},$$

wenn τ_1 und τ_2 die Grenzen derjenigen Bahn sind, die dem zur untern Grenze des Integrals links gewählten Zustande entspricht. Man könnte nun glauben, daß dieser Werth des Integrals zwischen gleichen Grenzen genommen nicht verschwinde, weil, wenn man in der oben beschriebenen Weise fortfährt, durch s_1 eine Normalebene, durch deren Durchschnittspunkt mit der nächsten Curve wieder eine Normalebene u. s. w. zu legen, man nicht nothwendig, bei schließlicher Rückkehr zur selben Curve, wieder auf ihr denselben Punkt s_1 trifft; allein der getroffene Punkt wird sich in einer endlichen mit der Zeit $t_2 - t_1$ nicht fortwährend wachsenden Distanz von s_1 befinden; daher wird $\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt$ von $\int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{mc^2}{2} dt$ nur um eine endliche Größe verschieden sein und der Quotient

$$\frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{\int_{\tau_1}^{\tau_2} \frac{mc^2}{2} dt}$$

sich um so mehr der Einheit, also sein Logarithmus der Nulle nähern, je mehr man $t_2 - t_1$ und mit ihm die beiden Integrale wachsen läßt, also je genauer man die mittlere lebendige Kraft nimmt; sind jedoch die beiden Grenzen von $\iint \frac{\delta Q}{T} dk$ verschieden, so übertrifft das eine Integral das andere im Allgemeinen eine endliche Anzahl mal, es ist daher auch ihr Quotient und dessen Logarithmus trotz des unendlichen Anwachsens beider eine endliche Zahl. Es ist diese Auseinander- [S. 23] setzung eigentlich nichts weiter, als die mathematische Präcisirung des Satzes, daß man die Bahnen, falls sie in keiner endlichen Zeit geschlossen sind, doch in einer unendlichen Zeit als geschlossen ansehen darf.

Man sieht leicht, daß unsere Schlüsse von der Bedeutung der darin vorkommenden Größen in der Wärmelehre vollkommen unabhängig sind und daher zugleich ein Theorem der reinen Mechanik beweisen, welches dem zweiten Hauptsatze gerade in derselben Weise entspricht, wie das Princip der lebendigen Kräfte dem ersten; es ist dies, wie ein Blick in unsere Rechnungen lehrt, das Princip der kleinsten Wirkungen, jedoch in einer etwas allgemeineren Form, in der es etwa so ausgesprochen werden kann:

„Wenn ein System von Punkten unter dem Einfluß von Kräften, für die das Princip der lebendigen Kräfte gilt, beliebige Bewegungen macht, und dann allen Punkten eine unendlich kleine lebendige Kraft zugeführt wird und alle gezwungen werden sich auf unendlich nahen Curven zu bewegen, so ist $\delta \Sigma \frac{m}{2} \int c ds$ gleich der Summe der zugeführten lebendigen Kraft, multiplicirt mit der halben Zeit, während der die Bewegung geschieht, wenn die Summe der Producte aus den Verschiebungen der Punkte, ihren Geschwindigkeiten und den Cosinus der Winkel beider für beide Grenzen gleich sind, z. B. die neuen Ausgangspunkte in den durch die alten Grenzpunkte gelegten Normalebenen der alten Bahnen liegen.“

Dieser Satz gibt, wenn man die zugeführten lebendigen Kräfte und die Variation der Grenzen gleich Null setzt, das Princip der kleinsten Wirkungen in seiner gewöhnlichen Form.

Man könnte das Problem auch umgekehrt auffassen; es würde dann, wenn man den zweiten Hauptsatz als theoretisch und experimentell bereits hinlänglich begründet ansähe oder gar, wie Zeuner in seiner neuen Auflage der mechanischen Wärmetheorie die Temperatur als den integrierenden Divisor des Differentialausdrucks δQ definirte, die gegebene Ableitung den Beweis liefern, daß der reciproke Werth der mittleren lebendigen Kraft eines Atoms integrierender Factor von δQ ist und daher die Temperatur gleich dem Product dieser mittleren lebendigen Kraft in eine willkürliche Function der Entropie sein muss. Diese vollkommen willkürliche Function müßte auf ähnliche Weise, wie es in der ersten Abtheilung geschah, bestimmt [S. 24] werden; denn es ist klar, dass man blos mittelst des zweiten Hauptsatzes den Temperaturbegriff niemals von ihr befreien kann.

Schließlich will ich noch mit wenigen Worten die Anwendbarkeit der Formel (24) zur Berechnung der Wärmecapacität berühren. Die Differentiation der Gleichung

$$T = \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1}$$

liefert nämlich:

$$\delta T = \frac{\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1} - \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1} \cdot \frac{\delta(t_2 - t_1)}{t_2 - t_1},$$

die auf Temperaturerhöhung verwendete Wärme δH wird gefunden, indem man δT bezüglich aller Atome summirt; sie ist also:

$$\delta H = \Sigma \frac{\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1} - \Sigma \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1} \cdot \frac{\delta(t_2 - t_1)}{t_2 - t_1}.$$

und die Vergleichung mit Formel (24) liefert:

$$\delta Q = 2\delta H + 2\Sigma \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1} \cdot \frac{\delta(t_2 - t_1)}{t_2 - t_1};$$

es ist also die geleistete innere und äußere Arbeit

$$\begin{aligned} \delta L &= \delta H + 2\Sigma \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1} \cdot \frac{\delta(t_2 - t_1)}{t_2 - t_1} \\ &= \Sigma \frac{\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1} + \Sigma \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1} \cdot \frac{\delta(t_2 - t_1)}{t_2 - t_1} \end{aligned}$$

und die Größe

$$\delta Z = \int \frac{\delta L}{T} dk = \Sigma \frac{\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt} + \Sigma \frac{\delta(t_2 - t_1)}{t_2 - t_1};$$

[S. 25] das von Clausius mit dem Namen Disgregation belegte Integral hat also den Werth:

$$Z = \Sigma \log \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt + \Sigma \log(t_2 - t_1) + C.$$

Für den Fall, daß sich $t_2 - t_1$, was wir als die Schwingungsdauer eines Atoms betrachten können, nicht ändert, hat man:

$$\delta(t_2 - t_1) = 0$$

daher:

$$\delta Q = 2\delta H; \quad \delta L = \delta H;$$

d. h. die zugeführte Wärme theilt sich in zwei Theile, von denen der eine auf Erwärmung, der andere auf Arbeitsleistung verwendet wird.

Nimmt man an, der Körper habe durchaus gleiche Temperatur und es werde dieselbe auch durchaus gleichmäßig erhöht, so wird

$$\frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1} \quad \text{und} \quad \delta \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1}$$

für alle Atome gleich und die Wärmecapacität γ durch $\frac{\delta Q}{p\delta T}$ ausgedrückt, wenn man Wärme und Temperatur wieder in Arbeitseinheiten mißt und p das Gewicht des Körpers ist. Es erfolgt aber:

$$\gamma = \frac{\delta Q}{p\delta T} = \frac{2\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{\frac{p}{N} \left[\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt - \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt \cdot \frac{\delta(t_2 - t_1)}{t_2 - t_1} \right]}.$$

Hier ist N die Anzahl der Atome im Körper und es kann, wenn a das Atomgewicht oder für zusammengesetzte Körper Molecülgewicht, n die Anzahl der Atome im Molecül ist,

$$\frac{p}{N} = \frac{a}{n}$$

gesetzt werden. Für den Fall $\delta(t_2 - t_1) = 0$ wird also

$$\frac{a\gamma}{n} = 2;$$

[S. 26] daher das Product aus specifischer Wärme und Atomgewicht doppelt so groß, als für absolute Gase bei constantem Volum, wo es = 1 wird. Dieses Gesetz will Masson auf experimentellem Wege für feste Körper bestätigt gefunden haben (siehe die bereits erwähnte Abhandlung „sur la correlation etc.“ Ann. de Chim., Ser. III, vol. 53); es würde also daraus ein derartiger Isochronismus der Schwingungen der Atome für feste Körper folgen; wahrscheinlich ist jedoch der Vorgang etwas complicirter und ich werde vielleicht ein anderes Mal auf die Anwendung dieser Formeln auf feste Körper zurückkommen, in denen jedenfalls der Grund für die angenäherte Gültigkeit des Dulong-Petit und Neumann'schen Gesetzes zu liegen scheint.

Aus der k. k. Hof- und Staatsdruckerei in Wien.