

UNIVERSITY OF TORONTO



3 1761 01085371 1

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

PHYSICS DEPARTMENT

RESEARCH REPORT

NO. 100

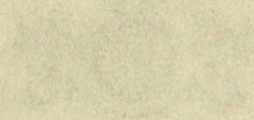
BY J. J. THOMAS

1950

PHYSICS DEPARTMENT

UNIVERSITY OF CHICAGO

CHICAGO, ILLINOIS



PHYSICS DEPARTMENT

UNIVERSITY OF CHICAGO

1950

VORLESUNGEN
ÜBER
THEORETISCHE PHYSIK

VON

H. VON HELMHOLTZ.

HERAUSGEGEBEN VON

ARTHUR KÖNIG, OTTO KRIGAR-MENZEL, FRANZ RICHARZ, CARL RUNGE.

BAND VI.

THEORIE DER WÄRME.

HERAUSGEGEBEN VON

FRANZ RICHARZ.



LEIPZIG,
VERLAG VON JOHANN AMBROSIOUS BARTH.

1903.

VORLESUNGEN
ÜBER
THEORIE DER WÄRME

VON

H. VON HELMHOLTZ.

HERAUSGEGEBEN VON

FRANZ RICHARZ.

MIT 40 FIGUREN IM TEXT.



LEIPZIG,
VERLAG VON JOHANN AMBROSIVS BARTH.
1903.



60621
17/9/03

QC
254
H45



Alle Rechte, insbesondere das Recht der Uebersetzung vorbehalten.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Vorwort.

Als gegen Ende des Jahres 1897 die Frage an den Unterzeichneten herantrat, ob er die Herausgabe dieses nunmehr vorliegenden Bandes der HELMHOLTZ'schen Vorlesungen übernehmen wolle, konnte er nicht voraussehen, daß in den nächsten Jahren — eines ausgenommen — ihm zuerst in Greifswald, dann hier abnorme amtliche Schwierigkeiten bevorstehen würden; sonst würde er im Interesse eines schnelleren Erscheinens der „Wärmethorie“, allerdings mit schmerzlichem Bedauern, darauf verzichtet haben, an diesem Werke der Dankbarkeit mitzuarbeiten.

Zur Verfügung standen dem Herausgeber zunächst das Notizbuch des Meisters vom Sommer 1890 und die stenographische Nachschrift (siehe Vorrede zu Band V) vom Sommer 1893; dann noch Hefte, die er selbst als Zuhörer zu Anfang der achtziger Jahre mitgeschrieben und ausgearbeitet hatte, und zwar von der fünfständigen Winter-Vorlesung „Einführung in die theoretische Physik“, in welcher der Wärmethorie ein erheblicher Raum gewährt wurde. In verschiedenen Semestern, ja sogar in verschiedenen Stunden desselben Semesters pflegte HELMHOLTZ verschiedene Betrachtungsweisen derselben Frage zu bringen; jede originell; wenn es nicht zweckmäßig schien, den Zusammenhang der einen Darstellungsweise durch eine andere zu unterbrechen, ist letztere in kleinerem Druck eingeschoben, was auch mit manchen gelegentlichen vom Hauptwege abzweigenden Abstechern geschehen ist. Vielfach lagen für die Bearbeitung nur Andeutungen vor; wo solche aber in einigermaßen bestimmter Form ausgesprochen waren, sind sie stets verfolgt und ausgeführt worden. Sprach doch auch HELMHOLTZ selbst wiederholt bei solchen Andeutungen sein Bedauern über die Knappheit der ihm zur Verfügung stehenden Zeit aus. In ganz besonderem Maße gilt das für die Entwicklung des Begriffs der freien Energie und seine Anwendungen, unter ihnen eine vollständige Theorie der Lösungen. HELMHOLTZ hatte sie am Schluß des Semesters gebracht,

nach den Theorien der molecularen Wärmebewegung; der Herausgeber hat sich in diesem Punkte eine gröfsere Umstellung erlaubt und die Einführung der freien Energie sogleich der Ableitung und Erläuterung des Entropie-Begriffs folgen lassen, damit die Unabhängigkeit von der Atomistik auch in der äufseren Anordnung hervortrete. In der Ausdrucksweise sind Eigenthümlichkeiten des Meisters beibehalten worden: ich glaube, mancher andere seiner Schüler wird sie mit Vergnügen wiedererkennen. In Bezug auf die hinzugefügten Litteraturnachweise mufs ausdrücklich abgelehnt werden, dafs sie auch nur einigermafsen vollständig wären; es sollten nur die eigenen Arbeiten HELMHOLTZ', diejenigen, auf welche er selbst hingewiesen hat, und welche sich an das von ihm Gesagte anknüpfen, erwähnt werden.

Auf die Verdienste von JULIUS ROBERT MAYER, die HELMHOLTZ ja bekanntlich wiederholt selbst anerkannt, die er sogar Dritten gegenüber vertheidigt hat, ausführlich einzugehen, bot sich ihm bei der streng systematischen Entwicklung des ersten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie in der Vorlesung nicht genügend Gelegenheit; es sei hier auf die treffende Darlegung in LEO KÖNIGSBERGER's soeben erschienener HELMHOLTZ-Biographie (Band I Seite 88—92) verwiesen. Einer der gröfsten Vorzüge der Darstellungsweise des Meisters war die lebendige Veranschaulichung der abgeleiteten Formeln, die niemals toter Buchstabe blieben; vielfach führte er auch umgekehrt zuerst die Schlufsfolgerungen in Worten soweit bis zu bestimmten Gröfsenbeziehungen, dafs es nur des Ausdruckes der letzteren durch die Begriffsschrift der Analysis bedurfte, um die Formel, anstatt des Resultates in Worten, zu gewinnen. Diesen wesentlichen Vorzug herauszuarbeiten und hervorzuheben hat sich der Herausgeber ganz besonders angelegen sein lassen.

An verschiedenen Stellen verdanke ich kleine Zusätze dem Rathe von Collegen, so dem des Herrn Coll. DEECKE auf Seite 20, 138/139, 236; des Herrn Coll. KORTUM auf Seite 142 und 278; des Herrn Coll. PLANCK auf Seite 330. Auf die weitaus meisten der „Berichtigungen“ (Seite 418 u. 419) hat Herr Coll. WILH. FEUSSNER mich freundlichst aufmerksam gemacht. Herr Dr. MAX SEDDIG hat mich beim Lesen der Correcturen in dankenswerthester Weise unterstützt.

Marburg i. H., im Februar 1903.

Franz Richarz.

Inhalt.

Erster Theil.

Reine Wärmelehre.

Erster Abschnitt.

Grundlagen.

Erstes Kapitel.

Ueber die Temperatur.

	Seite
§ 1. Kennzeichen der „Warmheit“ eines Körpers, ungleicher und gleicher Temperatur verschiedener Körper	1
§ 2. Messung der Temperatur. Principien der Thermometrie	6

Zweites Kapitel.

Ueber die Wärmemenge.

§ 3. Quantität des Wärmestoffs; Wärmecapacität; spezifische Wärme .	13
§ 4. Latentwerden des Wärmestoffs bei Aenderungen des Aggregatzustandes	17
§ 5. Der Wärmestoff bei chemischen Processen	20

Zweiter Abschnitt.

Wärmeleitung.

Erstes Kapitel.

Aufstellung der zu erfüllenden Gleichungen.

§ 6. Der Wärmestrom, seine Componenten, seine Dichtigkeit und seine Intensität	23
§ 7. Zusammenhang von Wärmestrom und Temperatur	28
§ 8. Ueber die „Art“ oder die „Dimension“ der vorkommenden Größen	32
§ 9. Verhalten der Wärmeströmung an der Berührungsfläche zweier Wärmeleiter	34
§ 10. Zeitliche Anfangsbedingungen und körperliche Grenzbedingungen .	36

Zweites Kapitel.

Ueber die Möglichkeit, aus bekannten Lösungen neue zu gewinnen.

§ 11. Superposition der Lösungen homogener linearer Differentialgleichungen	39
---	----

	Seite
§ 12. Die Grenzbedingungen seien nicht homogen	43
§ 13. Complexe Lösungen	45

Drittes Kapitel.

Allgemeine Eigenschaften der Lösungen des Problems.

§ 14. Der GREEN'sche Satz	46
§ 15. Constanz der Wärmemenge	52
§ 16. Satz von der Ausgleichung der Unterschiede	54
§ 17. Eindeutigkeit der Lösungen	57
§ 18. Besondere Form der Sätze für stationäre Strömungen	61

Viertes Kapitel.

§ 19. Stationäre Strömungen in unbegrenzten Körpern	64
---	----

Fünftes Kapitel.

Wärmeleitung in Stäben von begrenzter Länge.

§ 20. Differentialgleichung bei Berücksichtigung der seitlichen Wärmeabgabe	69
§ 21. Stationäre Strömung. Versuche von G. WIEDEMANN und FRANZ	72
§ 22. Letztes Ausklingen einer anfänglichen Erwärmung. Versuche von F. NEUMANN	75
§ 23. Vollständiger Verlauf der Temperatur bei beliebig gegebenem Anfangszustand. FOURIER'sche Reihen	78
§ 24. Berechnung der Coefficienten in einer FOURIER'schen Reihe	81
§ 25. Besonderheiten der Reihen, welche nur die Cosinus oder nur die Sinus enthalten	86
§ 26. Beweis der Convergenz der FOURIER'schen Reihen	88
§ 27. Beweis der richtigen Darstellung gegebener Functionen durch FOURIER'sche Reihen	95

Sechstes Kapitel.

Temperaturwellen in einem Medium, dessen ebene Endfläche wechselnd erwärmt wird.

§ 28. Lösung des Problems mit Berücksichtigung der seitlichen Wärmeabgabe bei Stäben	100
§ 29. Das Eindringen der jährlichen und täglichen Temperaturoscillationen in den Erdboden hinein	107
§ 30. Die Temperatur der Oberfläche sei eine beliebig vorgeschriebene Function der Zeit	112

Siebentes Kapitel.

In einem unbegrenzten Medium findet Wärmeströmung nur in einer Richtung statt.

§ 31. Das FOURIER'sche Integral und seine Anwendung auf unser Problem	114
§ 32. Die anfängliche Erwärmung beschränke sich auf eine unendlich dünne Schicht	119
§ 33. Die Anfangstemperatur sei eine beliebig gegebene Function einer Coordinate	126

	Seite
§ 34. Zu Anfang sei an einer Ebene ein Temperatursprung vorhanden .	128
§ 35. Eine Endfläche eines ursprünglich heißen Körpers wird dauernd auf constanter niedriger Temperatur erhalten	134
§ 36. Anwendung auf die säculare Abkühlung der Erde	135
§ 37. Beziehungen der Probleme von § 32 und § 34 zu den analogen Problemen für Stäbe von endlicher Länge	140

Achstes Kapitel.

§ 38. Die Temperatur sei Function der Zeit und der Entfernung von einem gegebenen Punkte	145
--	-----

Dritter Abschnitt.

Wärmestrahlung.

§ 39. Bestrahlung und Ausstrahlung von Flächenelementen	147
§ 40. Emission und Absorption vollkommen schwarzer Flächenelemente und Körper	153
§ 41. Emission und Absorption nicht-schwarzer Körper	156
§ 42. Reciprocität für die gegenseitige Zustrahlung bei vorkommenden Reflexionen, Brechungen u. s. w.	158
§ 43. Das KIRCHHOFF'sche Gesetz für die einzelnen Strahlungsgattungen .	162
§ 44. Schlußfolgerungen aus dem KIRCHHOFF'schen Gesetz	166

Zweiter Theil.

Thermodynamik oder mechanische Wärmetheorie.

Erster Abschnitt.

Die beiden Hauptsätze und ihre unmittelbaren Anwendungen.

Erstes Kapitel.

Der erste Hauptsatz.

§ 45. Die Constanz der Energie und die Wärme als Arbeitsäquivalent .	169
§ 46. Analytische Formulirung des ersten Hauptsatzes	176
§ 47. Anwendung auf die vollkommenen Gase	183
§ 48. Adiabatische Zustandsänderungen eines vollkommenen Gases; Verhältniß der beiden specifischen Wärmen	186
§ 49. Anwendung zur Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalentes und auf die atmosphärischen Verhältnisse	195

Zweites Kapitel.

Ableitung des zweiten Hauptsatzes.

§ 50. Reversible Prozesse. Graphische Darstellung von Processen. CARNOT's Kreisprocess. Diagramm der Arbeit	202
§ 51. Berichtigte Auffassung adiabatischer Prozesse. Berechnung der Arbeit bei CARNOT's reversiblen Kreisprocess	207
§ 52. Das Verhältniß von Arbeitsleistung und übergeführter Wärme ist unabhängig von der Beschaffenheit des Uebertragers	212
§ 53. Analytische Formulirung des zweiten Hauptsatzes	218

Drittes Kapitel.

Anwendungen des zweiten Hauptsatzes.

Seite

- § 54. Schlüsse, die specifischen Wärmen beliebiger Körper und die adiabatischen Prozesse betreffend. Allgemeiner Form der Gleichungen 223
- § 55. Anwendung auf Aenderungen des Aggregatzustandes 231
- § 56. Anwendung auf die specifische Wärme der gesättigten Dämpfe 236

Viertes Kapitel.

Allgemeine Bedeutung des zweiten Hauptsatzes.

- § 57. Absolute Temperaturdefinition durch den zweiten Hauptsatz 241
- § 58. Begriff der Entropie eines Systems. Zunahme der Entropie durch irreversible thermische Prozesse 244
- § 59. Mechanische Arbeitsvorräthe verhalten sich wie Wärmemengen von unendlich hoher Temperatur. Fortschreitende Beschränkung der Verwandelbarkeit der Energie 250
- § 60. Irreversible nicht-thermische Prozesse. Die Wärme als ungeordnete Bewegung 253

Fünftes Kapitel.

Eine Anwendung des Entropiebegriffes.

- § 61. Theorie der thermoelektrischen Phänomene 261

Zweiter Abschnitt.

Die freie Energie und die Anwendungen ihres Begriffes.

Erstes Kapitel.

Die Bedeutung der thermodynamischen Potentiale und der freien Energie.

- § 62. Ueber thermodynamische Potentiale 267
- § 63. Die freie Energie 273
- § 64. Erweiterung der Zahl der Zustandsvariablen und des Kraftbegriffs 277

Zweites Kapitel.

Anwendungen des Begriffes der freien Energie auf chemische und galvanische Prozesse.

- § 65. Wärmeerzeugung durch chemische Prozesse bei reversiblen und irreversiblen Verlauf 282
- § 66. Die freie Energie als Arbeitsfähigkeit der chemischen Kräfte; die gebundene Energie als latente Wärme 286
- § 67. Die äußere Arbeitsleistung und die Aenderung der gesammten inneren Energie 289
- § 68. Satz für die bei isothermen Aenderungen zuzuführende Wärmemenge 292
- § 69. Grundlagen einer Theorie galvanischer Elemente. Anwendung auf das DANIELL'sche 295
- § 70. Allgemeine Thermochemie polarisationsfreier Elemente 299
- § 71. Theorie der galvanischen Polarisation 305

Drittes Kapitel.

Theorie der Lösungen.

	Seite
§ 72. Reversibler Wasserzusatz zu einer Lösung; dabei geleistete Arbeit	309
§ 73. Kräfte, mit denen das Wasser und das Salz von der Lösung festgehalten werden	313
§ 74. Die bei Concentrationsunterschieden auftretenden Kräfte	317
§ 75. Der osmotische Druck	321
§ 76. Gefrierpunkt von Lösungen	326
§ 77. Ueber Sättigung; über Lösungs- und Verdünnungswärme	330
§ 78. Einfluß der Capillarität auf die Verdampfung	333

Dritter Theil.

Theorien der molecularen Wärmebewegung.

Erster Abschnitt.

Die Wärmebewegung betrachtet als cyklische Bewegung.

Erstes Kapitel.

Recapitulation und Erweiterung von Principien der Mechanik.

§ 79. Ableitung des HAMILTON'schen Principis für ein System, auf das äußere Kräfte wirken	338
§ 80. Die erweiterten Bewegungsgleichungen nach LAGRANGE in Coordinaten beliebiger Art	341

Zweites Kapitel.

Theorie der Systeme mit cyklischen inneren Bewegungen.

§ 81. Cyklische Systeme. Processe analog den reversiblen. Grundlagen für die Anwendbarkeit auf die Wärme	346
§ 82. Allgemeiner Formen für lebendige Kraft und kinetisches Potential durch Elimination von Variablen. Möglichkeit irreversibler Processe	353
§ 83. Beziehungen für die Energie und die lebendige Kraft von Systemen mit verborgenen Bewegungen	358
§ 84. Die lebendige Kraft als integrierender Nenner der zugeführten cyklischen Energie oder der Wärmemenge	362
§ 85. Koppelung zweier monocyclischer Systeme. Umwandlung von cyklischer Energie in äußere Arbeit	367

Zweiter Abschnitt.

Kinetische Gastheorie.

Erstes Kapitel.

Elemente der Theorie.

§ 86. Grundlegende Vorstellungen	371
§ 87. Ableitung der Gasgesetze bei Vernachlässigung der Zusammenstöße	373
§ 88. Berechnung der Geschwindigkeit der Partikeln	376

Zweites Kapitel.

Mechanik der Zusammenstöße.

	Seite
§ 89. Allgemeines über die Zusammenstöße der Partikeln untereinander	377
§ 90. Geschwindigkeitsänderungen durch einen gegenseitigen Zusammenstoß	379
§ 91. Schlüsse für die Collision zweier gleichartiger und die zweier ungleichartiger Partikeln	383

Drittes Kapitel.

Vertheilung der Geschwindigkeiten unter die Partikeln.

§ 92. Das MAXWELL'sche Vertheilungsgesetz der Geschwindigkeitscomponenten	386
§ 93. Die Vertheilung nicht geändert durch Collisionen ungleichartiger Partikeln	392
§ 94. Vertheilungsgesetz der resultirenden Geschwindigkeit. Berechnung der lebendigen Kraft	396

Viertes Kapitel.

Schlußfolgerungen aus der Theorie.

§ 95. Berechnung des Druckes nach MAXWELL's Geschwindigkeits-Vertheilung. Gesetz von AVOGADRO	400
§ 96. Verwandlung von Wärmebewegung in äußere Arbeit	403
§ 97. Schlüsse, die specifischen Wärmen betreffend	405

Fünftes Kapitel.

Erscheinungen, die von den Kräften der Molekeln und von ihrer Raumerfüllung abhängen.

§ 98. Abweichungen von den Gasgesetzen	409
§ 99.] Erscheinungen, die von der Weglänge der Molekeln abhängen	412
Berichtigungen und Zusätze	418

Erster Theil.

Reine Wärmelehre.

Erster Abschnitt.

Grundlagen.

Erstes Kapitel.

Ueber die Temperatur.

§ 1. Kennzeichen der „Warmheit“ eines Körpers, ungleicher und gleicher Temperatur verschiedener Körper.

Die Theorie der Wärme bietet gegenüber den anderen Kapiteln der Physik manches Eigenthümliche, bedingt durch die völlige Verschiedenheit der Anschauungen vom Wesen der Wärme in früherer und jetziger Zeit. Die ältere Ansicht entsprang lediglich aus der nächstliegenden Erfahrung, nach welcher die Wärme Einfluss hat auf die Empfindung, die ein berührter Körper in uns hervorruft. Wir finden, dass Körper verschiedene Stufen der „Warmheit“ annehmen können: wir wollen diesen Namen wählen, da das Wort „Wärme“ einen quantitativ bestimmten anderen physikalischen Sinn bekommen hat. Durch das Gefühl für „Warmheit“ oder für die Intensität des Wärmezustandes, oder für „Temperatur“ erkennen wir die Aenderung, dass ein kalter Körper wärmer wird, und erkennen auch, dass die Ursache dieser Aenderung von einem Körper auf den anderen übergehen kann. Wir finden dann weiter, dass ein Körper, der uns wärmer erscheint, auch in manchen objectiven physikalischen Eigenschaften sich ändert, und zwar auch in solchen, deren Veränderungen wir der GröÙe nach messen können. Das auffallendste und allgemeinste Phänomen dieser Art ist eine Volumenveränderung, fast stets in dem Sinne, dass das Volumen eines Körpers wächst, wenn er gesteigerte Empfindung der Warmheit giebt, bei unveränderten sonstigen Bedingungen, zu welchen namentlich

der Druck gehört. (Nur einige wenige Körper ziehen sich innerhalb gewisser enger Temperaturgrenzen bei Erwärmung zusammen.)

Die Volumenveränderungen können nun unabhängig von der Empfindung objectiv constatirt und ihrem Betrage nach gemessen werden; an dem Volumen eines Körpers können wir zunächst objectiv erkennen, ob er zu verschiedenen Zeiten wiederholt einen bestimmten Grad der Warmheit besitzt. Weiter finden wir auch, daß ein Körper, welcher bei Erwärmung unter constantem Druck sich ausdehnt, andererseits, wenn man ihn an dieser Ausdehnung verhindert, gesteigerten Druck zeigt. Diese Druckerhöhung ist ebenfalls sehr geeignet als Kennzeichen für die Temperaturhöhe ein und desselben Körpers zu dienen. Endlich sehen wir, daß bei Aenderungen der Temperatur auch solche des Aggregatzustandes eintreten: Uebergang aus dem festen in den flüssigen und aus diesem in den gasförmigen Zustand, und umgekehrt. Diese Uebergänge finden für eine bestimmte Substanz, wenn man die äußeren Umstände ungeändert hält, immer bei gleichzeitig constant bleibender Warmheit statt, so daß auch sie dazu dienen können, objectiv bei wiederholter Erwärmung immer wieder das Erreichen einer bestimmten Temperatur bei einem Körper zu erkennen. Es sei bemerkt, daß ausnahmsweise diese Uebergänge verzögert werden können, indem Zustände labilen Gleichgewichts eintreten; z. B. kann Abkühlung einer Flüssigkeit bis unter die normale Erstarrungstemperatur vorkommen. Kommt die Flüssigkeit dann in Berührung mit einem Krystalle derselben Substanz — und wenn er auch nur von mikroskopischer Größe ist — so erstarrt sie sofort. Eine solche Verzögerung des Erstarrens bei Abkühlung kann daher vermieden werden, wenn man dafür Sorge trägt, daß Krystalle derselben Substanz vorhanden sind. Man hat sich daraus die Regel gebildet, nur dann mit Sicherheit das Vorhandensein der Uebergangstemperatur anzunehmen, wenn gleichzeitig fester und flüssiger Aggregatzustand nebeneinander vertreten sind. Auch der Niederschlag von Dämpfen, der Uebergang aus dem gasförmigen in den flüssigen Zustand bei Abkühlung, kann sich verzögern; diese Verzögerung kann u. a. vermieden werden, wenn Contactkörper vorhanden sind (Staub), an denen die ersten erzeugten Tropfen adhären, welche Contactkörper in diesem Falle nicht aus derselben Substanz zu bestehen brauchen.¹⁾

¹⁾ Ueber andere Ursachen, welche die verzögerte Condensation von Dämpfen auslösen, siehe ROBERT v. HELMHOLTZ, WIED. ANN. 32, p. 1, 1887; und d. anschließenden Arbeiten ebenda 40, p. 163, 1890; 59, p. 592, 1896 u. a. Vgl. auch diese Vorlesung § 78.

Volumenänderungen, Veränderungen des Druckes und des Aggregatzustandes haben im Wesentlichen seit alter Zeit die Grundlage für die Untersuchung der Wärmeerscheinungen gebildet. Wir können aber sagen, daß außer diesen fast alle diejenigen Eigenschaften, welche verschiedenartigen Körpern in verschiedenem Grade oder in verschiedener Weise zukommen, auch durch Temperaturänderungen beeinflusst werden. So die Elasticität fester Körper; die Winkel, unter welchen die Flächen eines Krystalls an einander stoßen; die magnetischen und dielektrischen Eigenschaften der Körper; ihr Leitungsvermögen für galvanische Ströme und für Wärme; ihre optischen Constanten u. s. w.

An solchen meßbaren Veränderungen können wir erkennen, ob ein und derselbe Körper eine gleiche Temperatur, wie diejenige, die er zu einer bestimmten Zeit einmal hatte, zu einer späteren Zeit wieder erlangt.

Unsere nächste Aufgabe wird nun sein, gleiche Temperaturen verschiedener Körper als gleich wieder zu erkennen. Ob dies Verlangen überhaupt einen Sinn hat, ist nicht von vornherein selbstverständlich.

Wenn wir zwei Körper in einer bestimmten Beziehung als gleich anerkennen wollen, so verlangen wir damit, daß in dieser Beziehung die beobachteten Thatsachen dem Axiom genügen: „Wenn zwei Größen einer dritten gleich sind, so sind sie unter sich gleich.“ Es muß dasselbe Kennzeichen, dasselbe Merkmal, dasselbe Verhalten, durch welches wir ein Verhältniß der Gleichheit zwischen einem ersten und zweiten, sowie zwischen einem ersten und dritten Körper erkennen, nach derselben Vergleichsmethode auch zwischen dem zweiten und dritten Körper Gleichheit ergeben. Dies Verhalten muß ausnahmslos als zutreffend befunden werden; es ist die Definition eines Verhaltens, welches wir als Gleichheit in gewisser Hinsicht bezeichnen. Diese Bezeichnung beruht also auf ganz bestimmten Beobachtungen und ist nichts weniger als abstract.

Wenn wir drei Cirkel haben und ihre Spitzen in solche Stellungen bringen, daß die Spitzen des ersten gleich weit von einander entfernt sind oder sich congruent berühren können mit denen des zweiten, und andererseits sich auch congruent berühren können mit denen des dritten, so wissen wir erfahrungsmäßig, daß dann auch die Spitzenpaare des zweiten und dritten Cirkels sich congruent berühren können; dies beweist, daß wir von einer Gleichheit der Entfernungen zwischen den beiden Spitzen bei diesen Cirkeln sprechen

und sie durch congruente Berührung prüfen können. — Ob zwei Körper gleiches Gewicht haben, erkennen wir daran, daß eine richtig eingerichtete Wage im Gleichgewicht bleibt, wenn wir die beiden Körper auf ihre Wagschalen legen. Die beiden Körper können übrigens sehr verschieden sein, aus verschiedenen Substanzen in verschiedenen Aggregatzuständen bestehen; nur in Bezug auf die besondere Eigenschaft des Gewichts, die sich allein auf die Wirkung der Schwerkraft bezieht, nennen wir sie gleich. Dazu sind wir berechtigt, weil wir aus langer Erfahrung und außerordentlich vielen zu der größten Genauigkeit der Prüfung getriebenen Versuchen wissen: Wenn an einer richtigen Wage sich ein Paar von Körpern a und b als gleich an Gewicht erwiesen hat, und ebenso ein zweites Paar a und c , dann erweisen sich auch b und c als gleich in Bezug auf ihr Gewicht. In diesem Falle kann das aus unzähligen Beobachtungen als zutreffend befundene Kennzeichen der Gleichheit umgekehrt auch benutzt werden zur Prüfung der Methode, durch welche wir die Gleichheit constatiren, also zur Prüfung, ob eine bestimmte Wage richtig d. h. im Stande ist, Gleichheit von Gewichten in der zu Anfang angegebenen Weise zu constatiren. Ist eine falsche, ungleicharmige Wage im Gleichgewicht, wenn a und b auf ihren beiden Schalen liegen, und auch wenn wir c statt b auflegen, so ist sie nicht mehr im Gleichgewicht, wenn wir dann a wegnehmen, und durch b ersetzen, obwohl b und c gleich sind. In diesem Falle würde das zuvor als zutreffend erkannte Axiom die Unrichtigkeit des Apparates erweisen.

Folgendes Beispiel zeigt eine Wirkung, die nicht als Kennzeichen von Gleichheit benutzt werden kann. Betrachten wir eine Reihe von vollkommen gleich beschaffenen und geformten Stahlstäben, alle genau in derselben Weise zu Magneten gemacht. Wir nehmen an, es sei uns bekannt, daß sich Pole anziehen können; dagegen hätten wir noch nicht erkannt, daß sich Pole auch abstofsen können; wir halten also alle Pole für gleich. Wir wollen versuchen, die gegenseitige gleichgroße Anziehung der Pole als Kennzeichen der Gleichheit für sie anzusehen und prüfen, ob unser Axiom anwendbar ist. Wir finden: ein Pol a zieht irgend einen, b , der anderen Pole in bestimmter Entfernung mit einer gewissen Kraft an, ebenso einen Pol c eines dritten Stabes; dann aber finden wir weiter, daß sich nicht auch b und c mit derselben Kraft anziehen, sondern daß sie sich abstofsen. Also ist das Axiom nicht anwendbar. In der That sind auch nicht alle drei Pole gleich, sondern nur die Pole b und c ; der Pol a ist ein ihnen entgegengesetzter. — Ebenso wenig kann das Aufeinander-

passen der Oberflächen von Körpern als Kennzeichen der Gleichheit der körperlichen Grenzfläche benutzt werden, wie man aus folgendem erkennt: wenn eine concave Oberfläche eines Körpers auf die convexe eines anderen paßt, und ebenso auf eine zweite, dann passen doch die beiden convexen Oberflächen nicht auf einander. Man darf also nicht auf Grund des Aufeinanderpassens zweier Körperoberflächen von ihrer Gleichheit sprechen.

Für die Temperatur kann man nun in der That Gleichheit constatiren durch Untersuchung, ob Wärmegleichgewicht zwischen zwei unabhängig von einander erwärmten Körpern existirt. Gleiche Temperatur haben Körper, deren Temperaturgrad durch engste Berührung mit einander nicht geändert wird. Diesen Zustand nennen wir Wärmegleichgewicht. Ist dagegen Wärmeaustausch vorhanden, so nennen wir denjenigen Körper, welcher Wärme abgibt, den wärmeren; und denjenigen, welcher Wärme aufnimmt, den kühleren. Wir dürfen den Zustand des Wärmegleichgewichts als Kennzeichen für Gleichheit der Temperatur nur dann betrachten, wenn wir uns überzeugt haben, daß zwei Körper, von denen jeder mit demselben dritten in Wärmegleichgewicht ist, auch unter einander keine Wärme austauschen. Als den gemeinsamen Vergleichskörper wählt man gewöhnlich einen solchen, an dem sichtbare Aenderungen als Folge von denen der Temperatur eintreten: ein Thermometer. Wir bringen es mit dem einen Körper *A* in Berührung und warten, bis beispielsweise die Quecksilbersäule des Thermometers stillsteht, d. h. Wärmegleichgewicht mit *A* eingetreten ist. Mit demselben Thermometer prüfen wir, ob bei demselben Volumen der Quecksilbersäule Gleichgewicht mit einem zweiten Körper *B* vorhanden ist. Ist dies der Fall, dann sind, wie die Erfahrung lehrt, auch *A* und *B* unter einander im Temperaturgleichgewicht. Damit haben wir also ein Kennzeichen gefunden, welches der Bedingung entspricht, daß überhaupt von Gleichheit der Temperatur zwischen verschiedenen Körpern die Rede sein kann.

Es ist keineswegs von vornherein klar, daß man von Gleichheit der Temperatur sprechen kann, unabhängig von der Verschiedenheit der Vorgänge, welche die betreffende Temperatur hervorgebracht haben können. Z. B. kann die Erwärmung durch Berührung mit einer Flamme, oder auch durch Absorption einer Strahlung hervorgerufen werden. Im letzteren Falle können die absorbirten Strahlen von ganz verschiedenen Stellen des Spektrums herrühren, d. h. ganz verschiedene Wellenlänge und im Uebrigen ganz verschiedene physikalische Wirkung haben. In Bezug auf die Temperatur dagegen zeigt

sich kein Unterschied, der abhängig wäre von der besonderen Herkunft der Wärme, die dem Körper mitgetheilt ist. Haben wir durch sie einen bestimmten Temperaturgrad erreicht, so sind auch alle anderen Zustände, die wir physikalisch untersuchen können, vollkommen dieselben; sie sind einzig und allein abhängig von dem Grade der Temperatur, wie ihn das Thermometer anzeigt, mit dem wir also eine vollkommen ausreichende Definition des Wärmezustandes des Körpers haben.

In dem einfachen Umstande, dafs die früheren Physiker von Gleichheit der Temperatur reden und diesen Begriff consequent in fortdauernder Uebereinstimmung mit den beobachteten Thatsachen durchführen konnten, liegt schon eine grofse Reihe von thatsächlichen Beobachtungen verborgen, von denen man nie geredet hat, weil sie sich einfach immer bestätigten. Was in diesem Falle besonders deutlich hervortritt, sieht man auch in vielen anderen Gebieten der empirischen Wissenschaften und auch in den nicht wissenschaftlich umfafsten alltäglichen Beobachtungen. Wenn man nicht den Quellen und dem vollständigen Sinne einer Definition und Namengebung nachgeht, dann findet man sehr häufig nicht die eigentliche Fülle von Thatsachen, die ihr zu Grunde liegen. Das liegt aber in dem Verfahren unserer Sprachbildung; denn es hat keinen Zweck, sich Namen und Worte zu bilden für Dinge und Begriffe, von denen man nicht häufig und zwar in übereinstimmender Weise zu sprechen hat. Deswegen liegen in unserer Sprachbildung viele Naturbeobachtungen des alltäglichen Lebens verborgen. Wer nicht bemerkt, auf welche Weise solche Begriffe in die Sprache hineingekommen sind, glaubt dann, der Begriff, wie er im Geiste des Menschen existirt, regiere die Welt.

§ 2. Messung der Temperatur. Principien der Thermometrie.

Für eine Messung der Temperatur, wie jeder Gröfse, genügt es nun aber noch nicht, dafs wir Entscheidung über Gleichheit oder Ungleichheit geben können, sondern wir müssen auch eine Methode finden, vermöge deren wir Temperaturen als solche mefsbar zahlenmäfsig angeben können. Das ist dasselbe wie die Zurückführung der Beziehung zweier Temperaturen auf einen Additionsprozess, da wir ja die Temperatur eines wärmeren Körpers angeben wollen als zusammengesetzt aus der Temperatur eines kälteren und einer bestimmten Temperaturdifferenz. Dafs in der That ein physikalischer Prozess,

der als Addition betrachtet werden kann, jeder Messung zu Grunde liegt, zeigt z. B. das Verfahren bei einer Wägung; man setzt das Gewicht eines Körpers gleich der Summe der Gewichte auf der anderen Wagschale, und für diese Summe gelten alle Regeln der Addition: die Unabhängigkeit von der Reihenfolge und die Möglichkeit, irgend eine Gruppe von zweien der Gewichte zu ersetzen durch eines, welches gleich ist ihrer Summe. Unseren bisherigen Begriffsbestimmungen für die Temperatur fehlt noch die Angabe einer Methode, bei welcher verschiedene auf einanderfolgende Erwärmungen eine Temperaturerhöhung hervorbringen, die unabhängig von der Reihenfolge und gruppenweisen Zusammenfassung der einzelnen Temperatursteigerungen zahlenmäsig gleich ist deren Summe.

An einem „Thermometer“ zur Messung solcher Wirkungen müssen Temperaturschwankungen gut bestimmbare Veränderungen hervorrufen, welch' letztere im Uebrigen aber sehr verschiedener Art sein können. Nur muß man noch von dem thermometrischen Körper verlangen, daß er, nachdem die Temperaturänderung vorübergegangen ist, auch wieder in den früheren Zustand zurückkehrt, so daß keine Aenderungen in seinem Zustande stattfinden, welche unabhängig sind von der augenblicklichen Temperatur.

Seit langer Zeit benutzt man mit Vorliebe das Quecksilber als thermometrische Substanz und mißt seine thermische Ausdehnung in einer Glasröhre. Daß es deren Wände nicht benetzt, ist ein Vorzug vor anderen Flüssigkeiten, bei welchen der an den Röhrenwänden haftende Theil die Angaben unsicher machen kann. Wie alle Flüssigkeiten hat es vor den festen Körpern den Vortheil, daß sicher auf Wiederherstellung der inneren Structur nach voraufgegangenen Erwärmungen zu rechnen ist. Die Ausdehnung des Quecksilbers ist nur klein; damit sie gut sichtbar werde, läßt man eine größere in einer Glaskugel befindliche Menge sich in eine angeschmolzene enge Röhre hinein ausdehnen. Diese Röhre muß nun mit einer Scale für den Stand des Quecksilbers versehen werden, und hierzu ist die erste Aufgabe, zwei feste Punkte anzugeben, um nachher zwischen ihnen theilen zu können. Bekanntlich benutzt man als solche meist den Gefrierpunkt und den Siedepunkt des Wassers; Temperaturen, die man leicht und sicher immer wieder herstellen kann. Dabei muß das Wasser rein sein, da gelöste Substanzen jene beiden Grenztemperaturen beeinflussen; und aus demselben Grunde muß der Druck entsprechen dem als normal betrachteten Barometerdruck von 760 mm Quecksilber, genommen bei 0° und bei der als normal betrachteten irdischen Schwere auf

Meeresniveau in einer geographischen Breite von 45° . Die wechselnde Gröfse des Atmosphärendruckes ändert zwar den Schmelzpunkt nur sehr wenig; sehr stark aber den Punkt des Siedens. Denn dieses findet statt, wenn die Spannung des Dampfes durch Erwärmung gleich geworden ist dem Luftdruck, abgesehen von der Möglichkeit, dafs nur der erste Anfang des Siedens etwas verzögert werden kann durch eine zu starke Adhäsion reinen Wassers an sehr reine Gefäfs-wände.

Auf der an der Röhre angebrachten Scale teilt man nun weiter den Abstand der beiden Fundamentalpunkte, den „Fundamentalabstand“, in hundert gleiche Theile. Ist die Röhre an allen Stellen gleich weit, so liegen zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Theilstrichen gleiche Volumenabschnitte von ihr. Ob sie überall gleich weit ist, kann man durch Hin- und Herschieben eines abgelösten Quecksilberfadens controliren, und wenn jenes, wie gewöhnlich, nicht der Fall ist, die an den Theilstrichen anzubringenden Correctionen berechnen. Diese Operation nennt man das Calibriren des Thermometers. Wenn nun beim Erwärmen das Quecksilber um eine gleiche Anzahl von (corrigirten) Theilstrichen steigt, so nimmt sein Volumen um gleichviel zu. (Wir werden nachher sehen, inwiefern dies einer kleinen Berichtigung bedarf). Man betrachtet dann als Temperatur eine Gröfse, welche in derselben Weise proportional zunimmt wie das Volumen des Quecksilbers, so dafs man die Zahlen, welche die so definirten Temperaturgrade angeben, unmittelbar an den Theilstrichen der Scale anbringen kann. Aufser den obengenannten Vorzügen hat Quecksilber auch noch den, dafs es verhältnifsmäfsig leicht sich zu sehr hoher Reinheit bringen läfst, so dafs man sicher ist, immer wieder eine Substanz zu erhalten, die sich in übereinstimmender Weise ausdehnt. In Folge dessen zeigen verschiedene Quecksilberthermometer, nach bestimmten Methoden hergestellt und nach den gegebenen Vorschriften getheilt, von einander nur sehr kleine Abweichungen in ihren Angaben, so dafs die einzelnen Thermometer nicht einzeln, Jedes mit Jedem, verglichen zu werden brauchen. Darauf beruht im Wesentlichen die Industrie unserer Thermometerverfertigung.

Zwei Gründe stehen dem Erreichen voller Uebereinstimmung bei Quecksilberthermometern entgegen.

Erstens: man nimmt nicht die reine Ausdehnung des Quecksilbers wahr, sondern nur die Differenz zwischen der stärkeren Ausdehnung des Quecksilbers und der des Glases. Nun haben aber verschiedene Glasarten verschiedene chemische Zusammensetzung

und darum auch verschiedene Ausdehnung; diese ist auch nicht für eine einzelne Glassorte bei allen Temperaturen derselbe Bruchtheil von der Ausdehnung des Quecksilbers. Es ist also der Gang der Ausdehnung des Glases ein etwas anderer als der des Quecksilbers, und zwar weicht der Gang für die eine Glassorte in der einen Weise, für eine andere in anderer Weise von dem des Quecksilbers ab. Z. B. kann die Ausdehnung einer Glassorte bei niedrigeren Temperaturen ein größerer Bruchtheil von der des Quecksilbers sein als bei höheren; bei einer anderen Glassorte kann es umgekehrt sein. Hierdurch entstehen Unterschiede in den Scalen verschiedener Thermometer, sodass Einstellung auf dieselbe Ziffer nicht genau derselben Temperatur entspricht. Die Temperaturen Null und Hundert Grad stimmen natürlich bei allen richtig hergestellten Thermometern überein; aber die weiteren Punkte der Scale sind durch die Theilung des Fundamentalabstandes gewonnen, und wenn der Gang der Ausdehnung des Glases bei zwei Thermometern verschieden ist, so entsprechen die zwischenliegenden Grade bei beiden nicht derselben Ausdehnung des Quecksilbers. Man bekommt dadurch Abweichungen in den Angaben, die sich namentlich in der Gegend von 50° am stärksten entwickeln; und bei Fortsetzung der Scale unter 0° und besonders über 100° hinaus entstehen so noch viel grössere, mit steigender Temperatur immer höher und höher werdende Abweichungen. Uebrigens kann man doch auch die Ausdehnung des Quecksilbers und anderer Flüssigkeiten befreit von der Ausdehnung des Gefäßes ermitteln, z. B. durch Vergleichung des specifischen Gewichtes zweier verschieden erwärmter Säulen in communicirenden Röhren.

Noch viel einflussreicher ist zweitens die sogenannte thermische Nachwirkung des Glases. Es hat sich nämlich gezeigt, daß Glas ebenso wie eine Reihe von Metallen z. B. Zink nach einer Erwärmung oder Abkühlung erst nach verhältnißmäfsig langer Zeit wieder in sein ursprüngliches Volumen zurückgeht, so dass z. B. unmittelbar nach einer Erhitzung der Eispunkt ein anderer als vorher ist. Wesentlich diese thermische Nachwirkung vereitelt die Erreichung eines höheren Grades von Sicherheit der thermometrischen Messungen als etwa bis auf $\frac{1}{100}$ Grad. Eine Genauigkeit von $\frac{1}{1000}$ Grad ist zwar von einigen Beobachtern angestrebt worden; aber es sieht nur in seltenen Fällen so aus, als ob dieses Ziel erreicht wäre. In neuerer Zeit hat die Glasfabrikation ganz besondere Aufmerksamkeit darauf verwendet, Glasflüsse zusammenzusetzen, welche möglichst frei sein sollen von thermischer Nachwirkung; in dieser Beziehung

war zuerst vortheilhaft bekannt ein Pariser Hartglas („verre dur“) von TONNELOT und neuerdings das Jenaer „Normalglas“ aus der SCHOTT'schen Glashütte.

Von einem Theil dieser Beeinträchtigungen der Genauigkeit kann man sich frei machen, wenn man andere thermometrische Körper wählt, nämlich die Gase. Deren Ausdehnung (bei gleichbleibendem Druck) ist außerordentlich viel größer als die des Quecksilbers, so daß ihr gegenüber die Ausdehnung des Glases und die von ihr herrührende Unsicherheit viel mehr verschwindet als gegenüber der Ausdehnung des Quecksilbers. Man geht daher bei genauen Untersuchungen zurück auf Gasthermometer, und vergleicht die Scale der Quecksilberthermometer sorgfältig mit der Scale der Gasthermometer. Deren Anwendung ist aber viel mühsamer; denn man muß bei der Gasmasse, welche man der Erwärmung unterwirft, gleichzeitig stets den Druck genau bestimmen. Das erfordert barometrische Bestimmung des äußeren Luftdruckes, und manometrische des Ueberdruckes, welcher auf die eingeschlossene thermometrische Gasmasse von der abschließenden Quecksilbersäule ausgeübt wird. Die Gasthermometer haben aber auch noch insofern einen gewissen Vorzug, als ihre Angaben für verschiedene Gase, wenn man nur nicht in die Nähe ihres Condensationspunktes kommt, fast genau übereinstimmen. Man hat also in ihnen eine Klasse von Körpern von besonders regelmässigem Verhalten, welche außerordentlich nahe übereinstimmende Scalen geben. Aus diesen Gründen hat man insbesondere die schwer condensirbaren Gase, wie namentlich den Wasserstoff und den Stickstoff, als normale Thermometersubstanzen gewählt.

Statt durch Messung der Ausdehnung bestimmt man die thermometrische Scale bei Gasen gewöhnlich durch die Steigerung des Druckes bei Erwärmung, während das Volumen des Gases constant gehalten wird. Beide Definitionen der Scale stimmen fast vollkommen überein. Hat man zuvor nach der gewöhnlichen Regel aus der Volumenvergrößerung eines Gases bei constantem Druck die CELSIUS'sche Scale definirt, so findet man auch, wenn man diese Scale jetzt auf die Drucksteigerung bei unverändertem Volumen anwendet, daß diese mit weit reichender Genauigkeit der Temperatursteigerung proportional verläuft. Es sei bei einer solchen Messung p_0 der Anfangsdruck bei der Temperatur ϑ_0 in Celsiusgraden; p_c der Druck bei der Temperatur ϑ_c ; dann findet man:

$$p_c = p_0 \cdot [1 + \alpha(\vartheta - \vartheta_0)],$$

wo α eine Constante ist (Spannungscoefficient), die für die verschiedenen Gase nur außerordentlich kleine und fast zweifelhafte Unterschiede zeigt, solange man hinreichend weit von dem Condensationspunkte entfernt bleibt; und welche Constante außerordentlich nahe denselben Werth hat in dem analogen Ausdruck für die Volumenvergrößerung (Ausdehnungscoefficient). Nimmt man als ϑ_0 die Temperatur des schmelzenden Eises, so ist bei der Celsiusscale (und auch bei der Réaumur'schen) $\vartheta_0 = 0$, und mit kleiner Umformung wird:

$$p_c = p_0 \cdot \alpha \left(\frac{1}{\alpha} + \vartheta_c \right),$$

$p_0 \cdot \alpha$ ist eine Constante, die gleich P gesetzt werde; also:

$$p_c = P \cdot \left(\frac{1}{\alpha} + \vartheta_c \right).$$

Wenn diese Formel, welche das GAY-LUSSAC'sche Gesetz, übertragen auf die thermische Druckänderung, ausdrückt, bis zu den niedrigsten Temperaturen angewandt werden darf, so folgt, daß bei $\vartheta_c = -\frac{1}{\alpha}$ der Druck des Gases gleich Null werden würde.

Dieses $-\frac{1}{\alpha}$ ist ungefähr gleich -273 Celsiusgraden; diese Temperatur, bei welcher der Druck des Gases vollständig verschwinden würde, wäre eine ideale Grenze; man nennt sie den absoluten Nullpunkt des Gasthermometers. Erreicht ist diese Temperatur experimentell nicht, so sehr auch die Physiker Fortschritte gemacht haben in der Erreichung niedriger Temperaturen. Die von jenem „absoluten“ Nullpunkt an gerechnete Zahl der Celsiusgrade, also $\left(\frac{1}{\alpha} + \vartheta_c \right)$, nennt man die absolute Temperatur des Gasthermometers. Es darf aber nicht vergessen werden, daß die so festgesetzte Temperaturscale mit einer gewissen Willkür von besonderen Eigenschaften besonders geeigneter Körper, nicht aber von dem Wesen der Wärme, hergeleitet ist. Wir könnten daher auch jede beliebige Function der so festgesetzten Temperatur ebenso gut als Temperatur wählen, wozu aber keine Veranlassung vorliegt; denn unsere Uebereinkunft ist nach besonders zweckmäßigen Regeln getroffen worden. Erst später (aus dem 2. Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie) werden wir ein von der Natur der Wärme selbst gegebenes Maß der Temperatur finden (§ 57).

Die Gasgesetze lassen sich bei Einführung der absoluten Tem-

peratur $\left(\frac{1}{\alpha} + \vartheta_c\right)$, die wir mit Θ bezeichnen wollen, in vereinfachter Form zusammenfassen. Es wird zunächst der Druck p bei der absoluten Temperatur Θ

$$p = P \cdot \Theta.$$

Nur für unverändert gehaltenes Volumen ist P eine Constante. Läßt man aber bei unveränderter Temperatur das Volumen abnehmen, comprimirt man das Gas, so wächst nach BOYLE und MARIOTTE der Druck umgekehrt proportional dem Volumen V , so daß also P gleichzusetzen ist einer von Volumen und Temperatur unabhängigen Constanten R dividirt durch V , und wir dadurch bekommen:

$$p \cdot V = R \cdot \Theta.$$

Mit großer Annäherung trifft diese Gleichung für alle gasförmigen Körper zu, mit um so weitergehender Annäherung, je geringer ihre Dichtigkeit und je höher ihre Temperatur ist, je weiter diese Größen also auch von denjenigen Werthen entfernt sind, bei denen Verflüssigung des betreffenden Gases eintreten würde.

Wenn wir nach Festsetzung unserer Scale die Volumina irgend welcher Körper in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur ausdrücken wollen, so können wir sie uns in einer TAYLOR'schen Reihe nach Potenzen der Temperatur entwickelt denken:

$$v = v_0 + v' \cdot \vartheta_c + \frac{v''}{2} \cdot \vartheta_c^2 + \dots,$$

wo v' , $v'' \dots$ der erste, zweite \dots Differentialquotient des Volumens nach der Temperatur sind, und ϑ_c die Temperatur in Celsiusgraden des Gasthermometers von einer beliebigen Temperatur ϑ_0 an gerechnet, für welch' letztere das Volumen gleich v_0 ist. Für kleine Temperatursteigerungen ϑ_c können fast immer die quadratischen und höheren Glieder der Reihe vernachlässigt werden. Bei den Gasen ist für beliebige ϑ_c nach der Definition der Scale v'' , $v''' \dots = \text{Null}$. Aber es zeigt sich auch für größere Temperaturdifferenzen bei manchen anderen Substanzen außer den Gasen, eine so schnelle Convergenz der Reihe, daß der lineare Ausdruck genügt. Beim Quecksiber ist dies wenigstens sehr nahe der Fall, und wenn man zwei verschiedene Substanzen hat, für welche dies nahezu zutrifft, so gilt für die eine $v = v_0 + v' \vartheta_c$ und für das Volumen der anderen $w = w_0 + w' \vartheta_c$, so daß man übereinstimmend die Temperatur darstellen kann durch:

$$\vartheta_c = \frac{v - v_0}{v'} = \frac{w - w_0}{w'}.$$

Insofern dies also erlaubt ist, kann man auch andere thermometrische Körper anwenden; auch andere Eigenschaften, welche sich mit der Temperatur linear ändern, kann man benutzen als Mittel zur Messung der Temperatur. Zum mindesten innerhalb kleiner Temperaturintervalle sind daher sehr viele Eigenschaften thermometrisch brauchbar, z. B. der elektrische Widerstand (Bolometer) oder die elektromotorische Kraft einer thermoelektrischen Kette. Völlig ausgeschlossen sind aber solche Eigenschaften, welche im betreffenden Temperaturintervalle ein Minimum oder Maximum haben, in dessen Nähe das lineare Glied in der TAYLOR'schen Reihe sehr klein wird und das quadratische nicht vernachlässigt werden darf. Dies wäre z. B. der Fall für das Volumen des Wassers zwischen 0 und 10° , welches bei 4° ein Minimum hat, so daß v' dann verschwindet, während man v' von 0 bis 4° , wenn man nicht das quadratische Glied hinzunimmt, kleine negative, von 4 bis 10° kleine positive Werthe geben müsste, die aber schnell wechseln. Eine lineare Annäherungsformel ist also in diesem Intervall nicht brauchbar; stellt man aber das Volumen durch einen Ausdruck zweiten Grades dar, so findet man ϑ aus dem Volumen durch eine quadratische Gleichung, unzulässiger Weise also zweideutig.

Zweites Kapitel.

Ueber die Wärmemenge.

§ 3. Quantität des Wärmestoffes; Wärmecapacität; spezifische Wärme.

Wir müssen nun weiter herauszufinden suchen, was die Ursache des veränderten Verhaltens eines Körpers im erwärmten gegenüber dem kälteren Zustand ist. Da sehen wir zunächst einen gewissen Grad der Beständigkeit einer Erwärmung; es dauert immer eine Weile, bis der Körper wieder kühl wird, bis der Zustand höherer „Warmheit“ aus ihm verschwindet. Bei aufmerksamerer Untersuchung finden wir, daß gleichzeitig die ihn unmittelbar berührenden Körper wärmer werden. Ebenso zeigt sich, daß ein kalter Körper, in eine wärmere Umgebung gebracht, selbst an Warmheit gewinnt, die er den ihn berührenden Körpern entzieht. Bei der Abkühlung eines warmen Körpers tritt also keine Vernichtung des Agens ein, welches die Wärmeerscheinungen hervorgebracht hat, sondern nur ein Uebergang. Das erwärmende Agens hat eine gewisse Beständigkeit seiner Existenz;

verhält sich aber so, als ob es das Bestreben habe, sich auszubreiten in seiner Umgebung und überzugehen auf die benachbarten kühleren Körper. Dieses Ausbreitungsbestreben kann aber immer nur gehen bis zum Ausgleich der Temperaturen der sich berührenden Körper. Alle diese Phänomene führen dazu, die Frage aufzuwerfen: ist das nicht ein Agens, was da die Wärmeerscheinungen hervorbringt, welches unzerstörbar ist und in unveränderlicher Quantität weiter besteht, aber überfließen kann vom wärmeren Körper zum kälteren? Das ist die einfachste und naheliegendste Hypothese. Die älteren Physiker nahmen kurzweg an, daß ein solches stoffliches Wärmeagens existire, welches in erwärmten Körpern condensirter angesammelt sei, in kälteren in geringerer Dichtigkeit, so daß der Uebergang gleichsam ein Ausgleich von Druckunterschieden war. Der Wärmestoff mußte feiner sein als jede stoffliche Materie, als jedes Gas, da Gase nicht durch Metalle, Glas u. s. w. hindurch dringen können, während der Wärmestoff durch alle Substanzen in vollkommen zusammenhängendem Zustande hindurch zu gehen die Fähigkeit hatte. Sonst sollte dieser Stoff nicht direct wahrnehmbar sein, insbesondere sollte er unwägbare sein. Vielleicht, kann man sagen, war es ein Glück, daß die älteren Physiker noch nicht hinreichend feine Wagen hatten, um etwa Versuche zu machen, diesen Wärmestoff zu wägen. Sie wären dann unzweifelhaft zu der Ansicht gekommen, daß er negative Schwere habe. Denn ein warmer Körper, auf eine sehr empfindliche Wage gesetzt, hat scheinbar ein leichteres Gewicht, als ihm wirklich zukommt, was durch die aufsteigenden Luftströme bedingt ist, welche er um sich herum in dem Raum der Wage hervorrufft.¹⁾

Im Wesentlichen war schon in der alten chemischen Theorie von SCHEELE das Phlogiston der Vertreter dessen, was nachher Wärmestoff genannt wurde. Für SCHEELE waren die reinen Metalle Verbindungen der Metalloxyde, deren Sauerstoff er noch nicht kannte, mit Phlogiston. Die Verbindung mit Phlogiston gab den reducirten Metallen die Brennbarkeit, und da der Erwerb dieser Eigenschaft mit Gewichtsabnahme verbunden war, mußte das Phlogiston mit negativer Schwere begabt sein. Beim Verbrennen scheidet nach SCHEELE das Phlogiston, der Feuerstoff, aus, geht auf andere Körper über und erwärmt sie: ganz so wie vom Wärmestoff anzunehmen.²⁾

¹⁾ Vgl. die Anmerkung auf Seite 55 des 19. Jahrgangs der Zeitschrift für Instrumentenkunde; Februarheft 1899. A. d. H.

²⁾ Die Phlogistontheorie geht wohl noch ein halbes Jahrhundert weiter zurück bis auf STAHL (1723). A. d. H.

Zunächst war es nun eine natürliche Annahme, daß bei einer gleichartigen, durch alle ihre Theile gleichmäÙig erwärmten Substanz in jeder Gewichtseinheit das gleiche Quantum zugeführten Wärmestoffs stecke; oder mit anderen Worten, daß die Menge Wärmestoffes, welche zu einer gewissen Erwärmung einer gegebenen Substanz nöthig ist, der Menge m der Substanz proportional sei. Weiter setzte man voraus, daß die bei einer Erwärmung zugeführte Wärmemenge proportional sei der Temperaturerhöhung, wenigstens wenn letztere klein war, so daß die Eigenschaften des Körpers sich nur wenig durch sie änderten. Endlich konnte die Wärmemenge auch noch von der Natur der Substanz abhängen. Es war nicht nöthig, daß zu gleichen Temperatursteigerungen von einer Anfangstemperatur ϑ_0 auf eine Endtemperatur ϑ_1 gleich großer Gewichte verschiedener Stoffe dieselben Wärmequanta nöthig waren. Der Proportionalitätsfactor c , mit welchem Temperaturerhöhung ($\vartheta_1 - \vartheta_0$) und Menge m zu multipliciren ist, damit man die zugeführte Wärmemenge Q erhält, ist von der Natur des Körpers abhängig; es ist seine Capacitätsconstante für Wärme. Es wird also bei diesen Bezeichnungen:

$$Q = m \cdot (\vartheta_1 - \vartheta_0) \cdot c. \quad (1)$$

Die Einheiten für c und Q sind zunächst noch unbestimmt. Man kann für irgend einen Körper einen willkürlichen Werth von c festsetzen; als diesen Körper hat man wieder das stets in gleicher Reinheit leicht zu gewinnende Wasser gewählt und seine spezifische Wärmecapacität c gleich 1 gesetzt. Beschränkt man die Temperaturerhöhung ($\vartheta_1 - \vartheta_0$) auf einen Grad, und erwärmt man die Masseneinheit ($m = 1$) Wasser, so muß man wegen der Festsetzung $c = 1$ auch $Q = 1$ setzen, d. h. als Einheit der Wärmemenge ist dann diejenige zu betrachten, welche der Masseneinheit Wasser zuzuführen ist, um die Erwärmung von einem Grad hervor zu bringen.¹⁾ Nach französischem Vorgange nennt man diese Wärmeinheit „Calorie“. Als Masseneinheit nimmt man dabei entweder 1 g oder 1 kg, und muß entsprechend unterscheiden zwischen der „kleinen“ und der „großen“ Calorie. Dann ist die spezifische Wärmecapacität, oder, wie man kürzer sagt, die „spezifische Wärme“ irgend eines anderen Stoffes diejenige Wärmemenge, oder diejenige Anzahl von Calorien, welche nöthig ist, um 1 g (bezw. 1 kg) dieses anderen Stoffes zu erwärmen um 1°.

Hatte man zwei verschiedene Körper, einen wärmeren und einen

¹⁾ Vergleiche hierzu die Anmerkung auf Seite 17.

kälteren, die mit einander in Berührung kamen, und fand also wirklich Austausch eines stofflichen und in seiner Quantität unveränderlichen Agens statt, so mußte der Verlust des wärmeren Körpers an Wärmemenge gleich sein dem Gewinn des kälteren. Hieraus ergibt sich dann, daß der eine Körper in einem gewissen Verhältniß an Temperatur gewinnt, was der andere an ihr verliert, wobei es aber nicht bloß auf ihre Massen ankommt, sondern auch auf das Verhältniß ihrer specifischen Wärmen. Haben schließlich beide dieselbe Endtemperatur ϑ_1 und hat der zweite, sich abkühlende, Körper die Masse m' , Anfangstemperatur $\vartheta'_0 (> \vartheta_1)$, die specifische Wärme c' , so giebt die Identität des Wärmequantums, welches dem ersten zugeführt wird, dem zweiten verloren geht, die Gleichung:

$$m \cdot (\vartheta_1 - \vartheta_0) \cdot c = m' \cdot (\vartheta'_0 - \vartheta_1) \cdot c'$$

oder:

$$\frac{c'}{c} = \frac{m}{m'} \cdot \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta'_0 - \vartheta_1} . \quad (2)$$

In dieser Weise würde man aus Beobachtung der rechts stehenden Größen für zwei Körper das Verhältniß der specifischen Wärmecapacitäten nach der sogenannten Mischungsmethode finden, auch ohne Festsetzung einer willkürlichen Einheit; ebenso wie man aus Wägungen und Volumenmessungen auch das Verhältniß von specifischen Gewichten finden kann, bevor man eine Einheit gewählt hat. Beiderlei specifische Constanten sind auch insofern vergleichbar, als es sich beide Mal um Dichtigkeitsverhältnisse in verschiedenen Körpern handelt, einmal der ponderablen Materie, einmal des Wärmestoffes (die Menge des letzteren bezogen auf gleiche Temperaturerhöhung ausgehend von einer Temperatur, für welche der Wärmehalt gleich Null ist).

Die gemachten Voraussetzungen lassen sich nun sogleich in der Weise controliren, daß man durch Versuche mit einem ersten und einem zweiten Körper für sie das Verhältniß c'/c bestimmt; dann durch Versuche mit demselben ersten und einem dritten das Verhältniß c''/c ; endlich durch Versuche mit dem zweiten und dem dritten das Verhältniß c'/c'' . Dann muß sich ergeben:

$$\frac{c'/c}{c''/c} \text{ gleich dem direct bestimmten } \frac{c'}{c''} .$$

Ferner müssen Versuche mit verschiedenen Wärmequellen bei sonst gleichen Bedingungen stets zu denselben Werthen der specifischen Wärmecapacitäten für dieselben Körper führen, und haben auch dazu geführt.

Die Erfahrung hat gezeigt, daß die durch vorstehende Betrachtungen eingeführten Verhältniszahlen, die specifischen Wärmen, in der That feste Werthe haben für kleine Gebiete der Versuchstemperaturen ϑ_0 , ϑ'_0 , ϑ_1 . Nimmt man ein solches kleines Temperaturgebiet aber einmal in Gegenden von hoher, ein andermal in Gegenden niedriger Temperatur, so findet man, daß die Werthe der c sich im Allgemeinen etwas mit der Temperatur ändern. Es bleibt also die Gleichung (1) nur richtig, wenn $(\vartheta_1 - \vartheta_0)$ sehr klein ist, gleich $d\vartheta$, so daß auch die zuzuführende Wärmemenge nur klein ist, gleich dQ , und wir müssen schreiben:

$$dQ = m \cdot c \cdot d\vartheta, \quad (3)$$

wo nun c innerhalb enger Temperaturgrenzen als constant betrachtet werden darf, im Allgemeinen aber nur annähernd unabhängig von der Temperatur, vielmehr streng genommen Function derselben ist. Gerade beim Wasser ist die Veränderlichkeit der specifischen Wärme ziemlich auffallend und verursacht eine Complication in der Definition der Calorie.¹⁾

Mit den entwickelten Voraussetzungen unter Hinzunahme dieser Modification stimmten, wie gesagt, die Untersuchungen der specifischen Wärme bei Wärmeaustausch stets überein, soweit sie von den älteren Physikern durchgeführt wurden und durchgeführt werden konnten. Sie beschränkten sich eben wesentlich auf solche Fälle, wo man es nur zu thun hatte mit dem freiwillig erfolgenden Uebergang der Wärme von wärmeren zu kälteren Körpern, während keine anderweitigen Arbeitsleistungen von den warmen Körpern erfordert werden. Wenn letzteres aber der Fall ist, so kann man die Wärme, wie wir später sehen werden, nicht mehr als materielles Agens betrachten; es ändern sich für solche Fälle auch wesentlich die Werthe der Verhältniszahlen der specifischen Wärme.

§ 4. Latentwerden des Wärmestoffs bei Aenderungen des Aggregatzustandes.

Es kam bei weiterer Ausdehnung der Betrachtungen über den Wärmestoff die merkwürdige Erscheinung der sogenannten latenten Wärme bei Aenderungen des Aggregatzustandes in Betracht, die eine Ausnahme für die Unzerstörbarkeit der Wärme, soweit sie

¹⁾ Siehe hierüber das Referat über die Wärmeeinheit von E. WARBURG, auf der Münchener Naturforscherversamml. erstattet. Leipzig, bei Joh. Ambr Barth. 1900.

durch das Thermometer nachweisbar war, darbot. Brachte man z. B. einen warmen Körper in Berührung mit Eis von 0° , so fand man, dass es nicht gelingt das Eis über 0° zu erwärmen, sondern das Eis schmolz zum Theil (wenn in genügender Menge vorhanden) zu Wasser von 0° , der warme Körper kühlte sich auch auf 0° ab, so dass die ganze von ihm abgegebene Wärmemenge, wie es schien, spurlos verschwand. Ebenso zeigte sich bei Wasser von 100° , dem man durch eine Flamme fortwährend Wärme zuführt, dass es in einem offenen Gefäße nicht über 100° erwärmt werden konnte, jedoch durch Sieden theilweiser Uebergang in Dampf eintrat, der aber auch nicht wärmer als 100° war. Indessen erkannte man auch bald, dass, wenn man das Schmelzwasser von 0° in Eis von 0° zurückverwandeln wollte, man ihm Wärme entziehen mußte, und zwar konnte man die ganze vorher beim Schmelzen verschwundene Wärmemenge jetzt wieder dem Wasser entziehen. Auch wenn man Dampf von 100° hineinleitete in Kühlröhren, in welchen er sich in Wasser von 100° verwandelte, so gab er dabei an die Kühlröhren Wärme ab; und zwar dieselben beträchtlichen Mengen, die dem Wasser beim Verdampfen zuzuführen waren, wie das bei industriellen und häuslichen Heizungsapparaten neuerdings vielfach benutzt wird. Aus diesen Beobachtungen schloß man, daß beim Schmelzen und Verdampfen der Wärmestoff nicht verloren ginge, daß er aber in eigenthümlicher Weise durch die ponderable Masse, in der er verweilte, so gebunden wurde, daß er unfühlbar wurde für Thermometer und die menschliche Haut; man bezeichnete die Wärme in diesem Zustande als latente Wärme. Sie war nicht vernichtet; denn bei der entgegengesetzten Aggregatzustandsänderung kam sie wieder zum Vorschein. Je nach dem Aggregatzustande dachte man sich verschiedene Quanta des hypothetischen Wärmestoffes als gleichsam mit zur Constitution des betreffenden ponderablen Körpers gehörig, so daß also Wasser betrachtet wurde als Eis von 0° verbunden mit einer gewissen überschüssigen Quantität Wärmestoffes, eine Verbindung, die man sich einer chemischen sehr ähnlich dachte. Ebenso konnte man innerhalb gewisser Grenzen wenigstens die Wasserdämpfe betrachten als Verbindung des Wassers mit einem noch größeren Quantum Wärmestoff.

In letzterem Falle hätte man dann berücksichtigen müssen, daß der Siedepunkt erheblich abhängig ist vom Druck, und daß mit der Siedetemperatur zugleich auch die latente Wärme des Dampfes vom Druck abhängig ist, wie man in folgender Weise erkennt. Der Wärmeinhalt der Masseneinheit Dampf von der Temperatur ϑ ist

jedenfalls um ein bestimmtes Wärmequantum größer als derjenige derselben Masse im flüssigen Zustande bei der niedrigeren Temperatur ϑ_0 . Einmal kann ich nun die Flüssigkeit bei ϑ_0 verdampfen, wozu die latente Wärme L_0 erforderlich ist, und dann den Dampf von ϑ_0 bis ϑ erwärmen; ein anderes Mal kann ich zuerst (unter gleichzeitiger Verhinderung des Verdampfens) die Flüssigkeit von ϑ_0 bis ϑ erwärmen und sie dann erst verdampfen, wozu L_ϑ erforderlich sei. Die Vermehrung des Wärmeinhaltes ist in beiden Fällen (wenn sonst keine Wirkungen der Wärme geleistet werden) dieselbe; daraus folgt, wenn ich mit c die spezifische Wärme der Flüssigkeit, mit c' die des Dampfes bezeichne:

$$L_0 + c'(\vartheta - \vartheta_0) = c(\vartheta - \vartheta_0) + L_\vartheta$$

oder:

$$L_\vartheta = L_0 + (c' - c) \cdot (\vartheta - \vartheta_0)$$

und da nun im Allgemeinen keineswegs $c' = c$, d. h. da die specif. Wärmen von Flüssigkeit und Dampf im Allgemeinen verschieden sind, muß auch $L_\vartheta \neq L_0$ sein. Die latente Wärme wäre also abhängig von der Siedetemperatur und mit dieser vom Druck.

Die Quantität der latenten Wärme konnte durch dieselben calorimetrischen Methoden gefunden werden wie das Verhältniß von specifischen Wärmen nach Gleichung (2). Durch solche Mischungsversuche von Eis mit warmem Wasser fand man, wie viel Calorieen einem Gramm Eis von 0° zugeführt werden mußten, um es in Wasser von 0° zu verwandeln. Es war nun weiterhin eine wesentliche Verbesserung der Calorimetrie, diese Wärmemenge sozusagen als neue secundäre Einheit zu wählen, und ein Wärmequantum zu messen durch die Menge Eis, die es zum Schmelzen bringen konnte. Das hat schon LAPLACE versucht mittels seines Eiscalorimeters bei Bestimmung der Wärmeentwicklung durch Verbrennung. In vollkommenerer Weise ist dieses Princip neuerdings von ROBERT BUNSEN ausgeführt worden. Seine Methode hat zu viel genaueren und sichereren Messungen geführt, als die älteren Mischungsmethoden, bei denen es schwer ist zu verhindern, daß nicht anderweite Wärmemengen durch Zuleitung oder Ableitung diejenige verfälschen, welche man messen will. Auch ein Dampfcalorimeter ist von BUNSEN gebaut worden, welches die latente Wärme des Dampfes benutzt als secundäre Einheit für die Messung anderer Wärmemengen; es ist allerdings nicht so scharf, und so bequem zu gebrauchen, wie sein Eiscalorimeter.

Die Erscheinung des Latentwerdens von Wärme findet sich

nicht blofs beim Schmelzen und Sieden, sondern auch bei Aenderungen des krystallinischen Gefüges (allotrope Modificationen); ebenso wenn ein festes Salz sich auflöst in einer Flüssigkeit, z. B. Wasser, und bewirkt dann eine Abkühlung, vorausgesetzt, dafs keine sehr energische chemische Verwandtschaft zwischen Salz und Wasser sich geltend macht. Auch wenn mit dem Eintritt einer chemischen Verbindung zwischen verschiedenartigen Substanzen Aggregatzustandsänderungen verknüpft sind, so sind das Vorgänge, welche unter denselben Gesichtspunkten betrachtet werden können wie Aenderungen der latenten Wärme. So gelangt man auch zu der Vorstellung, dafs Metalle, die sich unter der Einwirkung von elektrischen Strömen in einer Säure auflösen, dafs auch diese ein gewisses Quantum latenter Wärme aufnehmen müssen beim Uebergang in den neuen Zustand. Bisher sind diese Uebergänge meist noch nicht unter den Begriff der latenten Wärme gestellt worden; die Beziehungen, für welche es passend ist, sie in dieser Weise zu betrachten, werden erst später zu entwickeln sein. (Vgl. § 66).

§ 5. Der Wärmestoff bei chemischen Processen.

Weiter fügte sich in den Vorstellungskreis vom Wesen der Wärme als eines materiellen Imponderabile auch die Erzeugung von Wärme durch chemische Prozesse, insoweit bei solchen nicht Arbeit anderer Art geliefert oder vernichtet wird. Aus den Erfahrungen des täglichen Lebens ist Jedem bekannt, dafs viele chemische Prozesse, namentlich alle diejenigen, welche unter dem Einflusse einer energischen Verwandtschaft vor sich gehen, mit gleichzeitiger Wärmeentwicklung verbunden sind, die meist um so gröfser ist, je gieriger die Substanzen sich zu verbinden streben. In dieser Weise entwickeln wir uns die gröfsten zu praktischen Zwecken ausgebeuteten Wärmemengen, nämlich durch Verbrennungsprozesse. Nicht jede chemische Wärmeerzeugung ist mit Feuer- und Lichterscheinungen verbunden; ohne solche finden z. B. starke Erhitzungen statt bei der Verbindung von concentrirter Schwefelsäure, Kalihydrat, gebranntem Kalk mit Wasser, zu welchem diese Substanzen eine energische Verwandtschaft haben. Auf chemischen Processen beruht auch ein Theil der Wärme, welche sich im Innern des Erdkörpers findet,¹⁾ und

¹⁾ In Steinkohlengruben findet sich häufig durch langsame Oxydation eingeschlossenen Eisenkieses starke lokale Wärmeerzeugung, die bis zur „Selbstentzündung“ der Kohle steigen kann. In den unteritalienischen Schwefelgruben herrscht erhöhte Temperatur in Folge einer Art spontanen Hüttenprocesses in

schliesslich sogar die Wärme unseres eigenen Körpers. Es giebt aber auch chemische Processe, und zwar solche, welche bei Berührung der betreffenden Körper zwischen ihnen von selbst und ohne weitere Unterstützung vor sich gehen, bei welchen im Gegensatze zu den bisher erwähnten Vorgängen Wärmemengen gebunden werden. Meistens geht bei diesen Fällen einer der reagirenden Körper aus dem festen in den flüssigen, oder aus diesem in den gasförmigen Aggregatzustand über; man kann dann annehmen, daß das Wärmequantum, welches durch die Aggregatzustandsänderung latent wird, gröfser ist als dasjenige, welches durch die chemische Verbindung an und für sich entwickelt werden kann. So bei den Kältemischungen.

Ursprünglich wurden nun auch diese Phänomene theoretisch unter die Voraussetzung von der stofflichen Natur des Wärmeagens gebracht. Deren Durchführbarkeit bei der chemischen Wärmeentwicklung läfst sich zurückführen auf die Vorstellung, das jedes chemische Element und jede Verbindung nothwendig ein bestimmtes Quantum des Wärmestoffes gleichsam in chemischer Bindung enthält, welches festgehalten wird, solange nicht (entweder der Aggregatzustand oder) der Zustand chemischer Bindung wechselt. Zwei Körper mit grofser chemischer Verwandtschaft geben bei ihrer Vereinigung einen Theil ihres Wärmestoffes ab, es bleibt ein geringeres Quantum in der Verbindung zurück, welches bei noch weiteren Verbindungen möglicher Weise auch noch frei gegeben werden und ausscheiden kann.

War diese Anschauung zulässig, so mußte es für die Menge an Wärme, welche bei einem bestimmten chemischen Vorgang entwickelt werden kann, ganz allein ankommen: erstens auf das Quantum und den Zustand der Körper, welche vor dem Eintritt der chemischen Verbindung vorhanden sind und in diese eingehen; und zweitens auf die Endprodukte und den Zustand, in welchem sie sich bilden. Dem Anfangszustand entspricht ein gewisses constitutionell gebundenes Wärmequantum, dem Endzustand ebenfalls. Was zwischen Anfangs- und Endzuständen liegt, durch welche Zwischenstadien die Verbindungen hindurchgehen, die Art, Form und Schnelligkeit des Ueberganges muß ohne allen Einfluß auf das Quantum an

dem Gestein, welches aus bituminösem Material und Gyps besteht: der gediegene Schwefel selbst ist das Product dieses Processes; den Gebieten des Schwefelvorkommens entspringen häufig warme Quellen. Auch möge noch die auf langsamere Oxydation beruhende abnorme Wärme der Asphaltgruben von Lobsann im Elsass erwähnt werden.

A. d. H.

Wärmestoff sein, welches bei dem Prozesse disponibel wird und abgegeben werden kann. Dies hat sich in der That mit großer Genauigkeit und bei einer ins Ungeheure gewachsenen Zahl von Fällen bestätigt. Man pflegt bei der Angabe der chemischen Wärmeentwicklung oder „Wärmetönung“ die zu verbindenden Körper im Anfang auf dieselbe Temperatur zu bringen, und auf ebendieselbe auch die Endproducte, so daß man unabhängig ist von dem Ueberschuß oder Mangel an Wärmeinhalt, welcher einer höheren bezw. niedrigeren Temperatur entspricht.

Am schlagendsten zeigt sich der Sinn dieses Gesetzes vielleicht durch die über die physiologische Wärmeerzeugung angestellten Versuche. Man kann Nahrungsmittel einmal im Feuer verbrennen und die dabei erzeugte Verbrennungswärme bestimmen, wenn diese der Hauptsache nach kohlenstoff-, wasserstoff- und stickstoffhaltigen Substanzen zu Kohlensäure und Wasser verbrannt werden, während noch freier Stickstoff gebildet wird. Im thierischen Körper findet nun auch eine theilweise Verbrennung der Nahrungsmittel statt, verhältnißmäßig sehr langsam und über eine große Menge verschiedenartiger Organe vertheilt; die nur unvollständig verbrannten Reste und die stickstoffhaltigen Substanzen werden in den Auswurfstoffen ausgeschieden. Man kann nun die im thierischen Körper durch eine gewisse Menge von Nahrungsmitteln physiologisch erzeugte Wärmemenge bestimmen, kann dann die Excremente verbrennen zu Kohlensäure, Wasser (unter Abscheidung von freiem Stickstoff) und die Verbrennungswärme ebenfalls bestimmen; dann erhält man dieselbe Summe, wie wenn dasselbe Quantum an Nahrungsmitteln, in demselben Zustande von Dichtigkeit, Aggregatzustand, chemischer Verbindung direct zu denselben Endproducten verbrannt wird.

Die Schwierigkeiten, die ganze Menge der verschiedenartigen Nahrungsmittel zu bestimmen und die Auswurfstoffe vollständig zu gewinnen, verhindert, daß man bei diesem Versuch die äußerste Genauigkeit erreicht; dies ist aber der Fall bei unzähligen rein chemischen Processen, so complicirt sie auch sein mögen. Man kann z. B. ausgehend von gegebenen äquivalenten Mengen Zink, Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefelsäure (verdünnt mit viel Wasser) einmal den Sauerstoff mit dem Wasserstoff zu Wasser verbinden, mit diesem die Schwefelsäure noch weiter verdünnen, und dann in ihr das Zink auflösen (wobei Wasserstoff wieder entweicht); ein anderes Mal zuerst das Zink oxydieren und dies Zinkoxyd in der verdünnten Schwefelsäure lösen; beide Male ist die Wärmetönung dieselbe. Diese Forderung, welche aus der Voraussetzung hergeleitet

werden muß, daß wir es in jeder chemischen Verbindung mit einer ihr in bestimmtem Verhältniß unveränderlich zukommenden Vereinigung mit dem hypothetischen Wärmestoff zu thun haben, bestätigt sich also in der That.

In allen bisher angeführten verschiedenartigen Thatsachen stiefs man noch auf keinen Widerspruch gegen die Hypothese des Wärmestoffes als einer imponderablen Substanz. Wie dies Gebiet von den älteren Physikern unter dieser Annahme behandelt wurde, so kann es auch immer noch behandelt werden. Die alte Anschauung versagt erst bei Processen, bei welchen auf Kosten des Wärmeagens auch andere Arten von Arbeitsleistungen hervorgebracht werden, indem z. B. die betreffenden Körper ihr Volumen ändern und dabei einen Druck überwinden, oder indem wir die chemischen Prozesse zur Erzeugung arbeitsfähiger galvanischer Ströme benutzen. Solche Prozesse wollen wir aber zunächst von der Betrachtung ausschließen.

Zweiter Abschnitt.

Wärmeleitung.

Erstes Kapitel.

Aufstellung der zu erfüllenden Gleichungen.

§ 6. Der Wärmestrom, seine Componenten, seine Dichtigkeit und seine Intensität.

Wir wollen nun, unsere Vorstellungen auf den Uebergang der Wärme von einem Körper zum anderen anwendend, diesen mathematisch auszudrücken suchen. Das Resultat dieses Ueberganges ist, wie wir gesehen haben, immer Ausgleichung der Temperaturdifferenzen, und das muß auch für die analytische Formulirung der Ausgangspunkt sein. Von den Arten des Wärmeüberganges soll zunächst die Leitung betrachtet werden. Ihre Theorie ist namentlich von FOURIER ausgearbeitet worden; er hat wichtige und interessante Methoden entwickelt, um die verschiedenen Vertheilungen der Wärme, welche während der Leitung in verschiedenen Augenblicken eintreten, kennen zu lernen. Uebrigens hat schon ISAAC NEWTON die ersten Axiome für eine Theorie der Wärmeleitung aufgestellt.

Wenn wir die Bewegung einer stofflichen Substanz beschreiben, so fassen wir einzelne materielle Punkte ins Auge, welche während der Fortbewegung identisch bleiben; die aufeinander folgenden Orte in der wechselnden Zeit bilden die Bahn eines materiellen Theilchens; in jedem Augenblick kommt ihm eine bestimmte Geschwindigkeit zu. Wenn nun auch die Vorstellung der Wärme als eines substantiellen Agens in vieler Hinsicht zutrifft, so fragt es sich doch, ob wir von einer Fortleitung von einzelnen Theilchen dieses Agens reden dürfen. Dazu haben wir in der That keine Berechtigung; denn wir haben kein Mittel, um einzelne „Wärmepunkte“ als solche einzeln zu erkennen und in ihrer Bewegung zu verfolgen; es hat also auch keinen Sinn, von einer Geschwindigkeit der Wärmetheilchen zu sprechen, da wir überhaupt nicht wissen, ob solche existiren. Auch das wird uns den Schluss nahe legen, daß die Wärme wahrscheinlich überhaupt kein stoffliches Agens ist, wenn sie auch in einem bestimmten Thatfachenbereich sich wie eine unzerstörbare Substanz verhält. Uebrigens befinden wir uns auch gewissen anderen physikalischen Agentien, z. B. der Elektrizität gegenüber in ähnlicher Lage; auch bei ihr wäre es eine unbegründete Hypothese, wenn wir an ihre Fortbewegung im galvanischen Strome die gewöhnlichen Begriffe anlegen wollten, wie wir sie bei ponderablen Körpern brauchen. Bei solchen Agentien, wie es die Wärme und die Elektrizität sind, können wir sinnlich nur erkennen, daß in einer bestimmten Zeit durch eine bestimmte Fläche im Innern eines Körpers oder durch die Trennungsfläche zweier Körper hindurch ein gewisses Quantum des Agens hindurchgegangen ist. Das ist das einzige Phänomen, welches wir verfolgen können, und insofern nur können wir davon reden, daß diese Agentien strömen.

Bei einem Wärmestrom durch eine physisch gegebene kleine Fläche, können wir fragen, welches Wärmequantum wird durch ein willkürlich großes Element $d\omega$ der kleinen Fläche hindurch von einer Seite auf die andere Seite während eines beliebigen Zeitelementes dt hindurchgegangen sein. Diese Menge wird der Größe des Flächenelementes $d\omega$ und der Dauer des Zeitelementes dt proportional sein; denn der Strom kann durch eine kleine Fläche, von welcher $d\omega$ ein Element ist, hindurch als gleichmäßig verbreitet und während dt als ungeändert betrachtet werden. Außerdem wird nun aber noch an ein und derselben Stelle bei ungeänderter Größe der Fläche das hindurchtretende Wärmequantum abhängen von ihrer Richtung. Den von ihr abhängigen Factor in dem Werthe jenes Quantums wollen wir q_n nennen, wo n die Normale auf $d\omega$ bedeutet,

durch deren Richtung die von $d\omega$ bestimmt ist; dann ist das Quantum also gleich: $q_n \cdot d\omega \cdot dt$. Es läßt sich nun zeigen, daß q_n als die in die Richtung n fallende Componente einer Resultante aufgefaßt werden kann, ganz wie bei der Geschwindigkeit eines Massenpunktes. Wir denken uns ein rechtwinkliges Coordinatensystem; an irgend einer Stelle drei Ebenen parallel den Coordinatenebenen, und unendlich nahe dem Schnittpunkt jener drei Ebenen eine sie schneidende vierte Ebene, so daß von der rechtwinkligen Ecke ein kleines Tetraeder abgegrenzt wird. Die auf der schrägen vierten Ebene abgeschnittene Fläche sei das obige $d\omega$. Das kleine Tetraeder liege von $d\omega$ aus nach der Seite der positiven Coordinatenrichtungen hin. Die rechtwinkligen drei anderen Dreiecke sind gleich den Projectionen von $d\omega$ auf die Coordinatenebenen, also ihr Flächeninhalt gleich $d\omega$ multiplicirt mit dem Cosinus des Winkels, den die Ebene von $d\omega$ mit der betreffenden Coordinatenebene bildet. Dieser Cosinus ist nun gleich dem Cosinus des Winkels, den die Normale auf $d\omega$ mit der Normalen auf jener Coordinatenebene bildet,

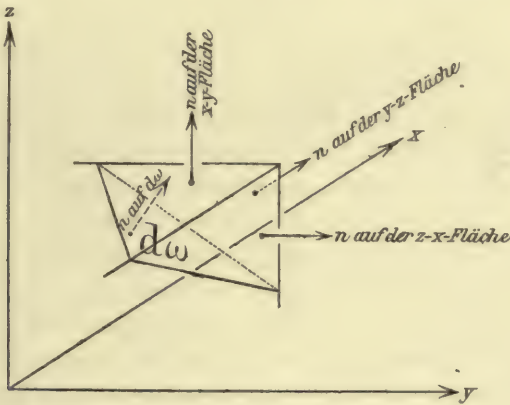


Fig. 1.

wenn wenigstens dieser Winkel ein spitzer ist. Ob dies der Fall ist, hängt von der Festsetzung über die Richtung der Normalen ab, welche ja auf jeder Fläche nach deren einer oder anderen Seite hin genommen werden kann. Wir nehmen n auf $d\omega$ nach dem Inneren des kleinen Tetraeders hin gerichtet (Fig. 1). Als Richtung der Normalen auf der y - z -Ebene nehmen wir die der positiven x -Richtung parallele, und entsprechend für die anderen Coordinatenebenen. Die Flächeninhalte der drei rechtwinkligen Dreiecke werden dann

parallel der y - x -Ebene: $d\omega \cdot \cos(nx)$
 „ „ x - x -Ebene: $d\omega \cdot \cos(ny)$
 „ „ x - y -Ebene: $d\omega \cdot \cos(nz)$

Ferner denken wir uns die Wärme durch $d\omega$ in das Innere des Tetraeders eintreten, durch die drei rechtwinkligen Dreiecke austreten. Analog dem Ausdrucke $q_n \cdot d\omega \cdot dt$ für das während dt durch $d\omega$ hindurchtretende Wärmequantum tritt dann in derselben Zeit durch diejenige der Tetraederseiten, welche

parallel ist der y - x -Ebene, das Quantum: $q_x \cdot d\omega \cos(nx) dt$
 „ „ „ x - x -Ebene, „ „ $q_y \cdot d\omega \cos(ny) dt$
 „ „ „ x - y -Ebene, „ „ $q_z \cdot d\omega \cos(nz) dt$

Insgesamt tritt also während dt in das Innere des Tetraeders mehr ein als aus ihm heraus das Wärmequantum:

$$[q_n - q_x \cdot \cos(nx) - q_y \cdot \cos(ny) - q_z \cdot \cos(nz)] \cdot d\omega \cdot dt,$$

oder in der Zeiteinheit (den Wärmestrom während ihr ungeändert fortgesetzt gedacht):

$$[q_n - q_x \cdot \cos(nx) - q_y \cdot \cos(ny) - q_z \cdot \cos(nz)] \cdot d\omega$$

Diese Vermehrung des Wärmeinhaltes des kleinen Tetraeders kann bei der selbstverständlichen Voraussetzung einer stets endlichen Wärmedichtigkeit¹⁾ nur unendlich klein sein von derselben Größenordnung wie das Volumen des kleinen Tetraeders, also von 3. Ordnung; da aber $d\omega$ nur von 2. Ordnung unendlich klein ist, muß der Klammerausdruck von 1. Ordnung unendlich klein sein, nämlich von derselben Ordnung, wie die Kanten des kleinen Tetraeders. Läßt man dessen rechtwinklige Ecke in die Fläche $d\omega$ hineinrücken, so bleibt die Richtung der Flächen und die Bedeutung der q ungeändert und der Klammerausdruck wird gleich Null:

$$q_n = q_x \cdot \cos(nx) + q_y \cdot \cos(ny) + q_z \cdot \cos(nz) \quad (4)$$

Das ist der Zusammenhang des Factors q für eine Fläche von beliebiger Normalenrichtung n mit den besonderen Werthen, die er annimmt für drei Flächen an derselben Stelle des Körpers, aber mit Normalenrichtungen parallel der x -, der y -, der z -Axe. Die Gleichung (4) sagt aus, daß q_n aufgefaßt werden kann als die in

¹⁾ Unendlich große Wärmedichtigkeit würde unendlich hohe Temperatur bedeuten.

die Richtung von n fallende Componente einer Resultante, deren Componenten nach den drei Coordinatenrichtungen q_x, q_y, q_z sind. Denn wenn ich mir q_x als Strecke in der x -Richtung, und entsprechend q_y, q_z vom selben Punkt aus in der y - bzw. z -Richtung abgetragen denke, und die aus ihnen nach den Regeln der Zusammensetzung von gerichteten Strecken gebildete Resultante mit q_r und ihre Richtung als die r -Richtung bezeichne, so ist

$$q_x = q_r \cdot \cos(r, x), \quad q_y = q_r \cdot \cos(r, y), \quad q_z = q_r \cdot \cos(r, z) \quad (5)$$

Diese Werthe in (4) eingesetzt, giebt

$$q_n = q_r \cos(r, x) \cdot \cos(n, x) + q_r \cos(r, y) \cdot \cos(n, y) + q_r \cos(r, z) \cdot \cos(n, z)$$

oder:

$$q_n = q_r \cdot \cos(r, n) \quad (6)$$

Also erscheint q_n als die Projection von q_r auf die n -Richtung oder kann als die in letztere Richtung fallende Componente von q_r angesehen werden. Der Zusammenhang zwischen q_x, q_y, q_z, q_n einerseits und q_r andererseits ist also den Gleichungen (5) und (6) zu Folge sowohl nach Gröfse wie Richtung derselbe, wie zwischen den Componenten der Geschwindigkeit eines Massenpunktes und deren Resultante. Daher nennt man q_x, q_y, q_z die in die Richtungen der Coordinatenaxen fallenden Componenten des Wärmestromes, q_r die resultirende Strömung und r deren Richtung.

Nun hängen die Factoren q_n in der Weise zusammen mit der Wärmemenge, welche während dt durch $d\omega$ hindurchtritt, daß diese gleich $q_n \cdot d\omega \cdot dt$ ist. Steht $d\omega$ senkrecht auf der Richtung r der resultirenden Strömung, so hat gegenüber allen anderen Stellungen von $d\omega$ jene Wärmemenge den größten Werth und ist gleich $q_r \cdot d\omega \cdot dt$, oder für die Zeiteinheit gedacht, gleich $q_r \cdot d\omega$. Daraus ist ersichtlich, daß $q_r \cdot d\omega$ dem entspricht, was man Stromintensität nennt, und q_r der Stromdichtigkeit. Steht $d\omega$ schräg gegen die Richtung r der resultirenden Strömung, so ist das während dt durchtretende Wärmequantum gleich $q_r \cdot \cos(n, r) d\omega \cdot dt$. Denselben Werth erhält man, wenn die in die Richtung von n fallende Componente der in Wirklichkeit schräg durch $d\omega$ hindurchfließenden Gesamtströmung, also wenn $q_r \cdot \cos(n, r)$ als die Gröfse einer senkrecht durch $d\omega$ hindurchtretenden Strömung aufgefaßt wird. Letztere Auffassung ist von Wichtigkeit für die folgende Ableitung.

§ 7. Zusammenhang von Wärmestrom und Temperatur.

Wir wollen jetzt das Gesetz aufstellen, nach welchem sich durch einen Wärmestrom die Temperatur eines Elementarvolumens innerhalb eines Körpers ändert. Wir denken uns dieses als rechtwinkliges Parallelepipedon, dessen Kanten den Coordinatenaxen parallel sind und die Längen dx , dy , dz haben. Zu seiner Erwärmung um eine kleine Temperatursteigerung $d\vartheta$ ist eine Wärmemenge dQ erforderlich gleich dem Producte aus $d\vartheta$ mit der Wärmecapacität des Volumenelementes, welch' letztere wiederum gleich ist der specifischen Wärmecapacität c der Substanz multiplicirt mit der Masse des Elementarvolumens. Ist die Masse der Substanz gleichmäÙig vertheilt (homogen), und ihre Dichtigkeit gleich ε , so ist

$$dQ = \varepsilon \cdot c \cdot dx dy dz \cdot d\vartheta$$

Verstehen wir unter $d\vartheta$ die Temperaturänderung im Zeitelement dt , so wird:

$$dQ = \varepsilon \cdot c \cdot dx dy dz \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \cdot dt, \quad (7)$$

wo der partielle Differentialquotient zu schreiben ist, weil ϑ auÙer von t auch noch von den Coordinaten abhängt, letztere Abhängigkeit für das ruhende Volumenelement aber nicht in Betracht kommt. Obigen Werth von dQ haben wir gleich zu setzen dem Ueberschuss der in das kleine Parallelepiped einströmenden Wärme über die ausströmende. Der resultirende Wärmestrom ist in irgend einer Richtung zu den Flächen des Parallelepipeds geneigt; statt seiner betrachten wir die durch die einzelnen Flächen senkrecht ein- bzw. austretenden Componenten gemäß dem Schlusssatze des vorigen Paragraphen. Durch die untere der rechteckigen Flächen $dx dy$ (die Coordinatenaxen wie in Figur 1 gedacht) ströme Wärme ein; die in der Richtung der positiven x während dt einströmend gedachte Menge ist: $q_x \cdot dx dy \cdot dt$. Die durch die obere der Flächen $dx dy$ in der positiven x -Richtung ausströmende Wärmemenge braucht nicht gleich zu sein jener einströmenden. Die Strömung kann am Orte der oberen Fläche dichter oder dünner sein, als an dem der unteren; es kann also q_x zwischen beiden Flächen seinen Werth ändern. In der oberen Fläche hat x einen um dx größeren Werth; es wird daher bei Vernachlässigung höherer Potenzen von dx , wenn q_x für die untere Fläche gilt, an der oberen statt dessen zu setzen sein:

$$q_x + \frac{\partial q_x}{\partial x} dx$$

und es tritt also während dt durch die obere Fläche $dx dy$ in der $+x$ -Richtung aus die Wärmemenge:

$$\left(q_x + \frac{\partial q_x}{\partial x} dx \right) dx \cdot dy \cdot dt$$

Für die Strömung durch dieses Flächenpaar ergibt sich also eine Vermehrung des Wärmehalts gleich der durch die untere Fläche einströmenden minus der durch die obere ausströmenden Menge, also gleich

$$- \frac{\partial q_x}{\partial x} dx \cdot dx \cdot dy \cdot dt$$

Ganz entsprechend findet man für die Vermehrung in Folge der Strömung durch das Flächenpaar parallel der y - x -Ebene

$$- \frac{\partial q_y}{\partial y} dy \cdot dx \cdot dx \cdot dt$$

und durch das Flächenpaar parallel der x - x -Ebene:

$$- \frac{\partial q_z}{\partial z} dz \cdot dx \cdot dx \cdot dt$$

Insgesamt ist also die Zunahme dQ des Wärmequantums in dem Volumenelement durch die Strömung:

$$dQ = - \left(\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z} \right) dx \cdot dy \cdot dx \cdot dt \quad (8)$$

Die Gleichsetzung der Ausdrücke (7) und (8) liefert:

$$\frac{\partial q_x}{\partial x} + \frac{\partial q_y}{\partial y} + \frac{\partial q_z}{\partial z} = - \epsilon \cdot \rho \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \quad (9)$$

Diese erste Gleichung, welche wir gewonnen haben, sagt aus, daß die Anhäufung von Wärme stets und überall gleich ist dem Ueberschuß der zuströmenden über die abfließende Wärme. Sie ist analog der „Continuitätsgleichung“ der Hydrodynamik.

Die weiteren Gleichungen, die wir zu bilden haben — es sind ihrer noch drei —, müssen aussagen, daß Wärmebewegungen nur da vorkommen, wo Temperaturunterschiede vorhanden sind, und in ihrer Richtung diesen entsprechen. Die Temperaturunterschiede zwischen zwei sehr nahen Punkten sind jedenfalls nur klein, und deshalb kann die Stärke der Strömung den kleinen Temperatur-

unterschieden einfach proportional gesetzt werden. Wenn ferner ein Temperaturgefälle nur in der x -Richtung vorhanden ist, so kann auch nur in ihr ein Wärmestrom stattfinden, nicht aber in der y - oder z -Richtung, in welcher letzterer dann Punkte von gleicher Temperatur neben einander liegen. Wenn nun allgemeiner auch in der y - und z -Richtung Temperaturunterschiede herrschen, so ist anzunehmen, daß die in eine Richtung fallende Componente des Wärmestroms dem Temperaturgefälle in derselben einen Richtung proportional ist. Letzteres ist nun z. B. für die x -Richtung wiederum proportional dem partiellen Differentialquotienten von ϑ nach x . Der Wärmestrom fließt in Richtung der abnehmenden Temperatur; bezeichnet also k einen positiven Proportionalitätsfactor, so werden wir zu setzen haben:

$$q_x = -k \frac{\partial \vartheta}{\partial x}, \quad q_y = -k \frac{\partial \vartheta}{\partial y}, \quad q_z = -k \frac{\partial \vartheta}{\partial z} \quad (10)$$

Das so eingeführte k ist der Wärmeleitungscoefficient, der für verschiedene Substanzen verschiedene Werte hat. Seine Bedeutung ist anschaulich erkennbar, wenn man annimmt, daß ϑ nur von einer Coordinate, etwa von x abhängig und zwar eine lineare Function von ihm sei, so daß $d\vartheta/dx$ constant ist. Dann fließt die Wärme nur in der x -Richtung, und die Stärke des Stromes ist überall dieselbe. Denken wir uns einen Würfel, dessen Kanten parallel den Coordinatenachsen und gleich der Längeneinheit sind. Dann hat $d\vartheta/dx$ den Werth 1, wenn die beiden auf der x -Richtung senkrechten Flächen eine Temperaturdifferenz von 1° gegen einander haben. Die Wärmemenge, welche in der Zeiteinheit durch eine dieser Flächen hindurchströmt, ist allgemein (abgesehen vom Vorzeichen) gleich $k \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial x}$. Also folgt: das „absolute Wärmeleitungsvermögen“ k ist gleich der Wärmemenge, die in der Zeiteinheit durch eine Seite eines Würfels strömt, dessen Kante = 1, wenn die in der Stromrichtung einander gegenüberliegenden Seiten einen Temperaturunterschied von 1° haben.

Man macht gewöhnlich mit NEWTON die Annahme, daß k von der Temperatur unabhängig sei, was für kleine Temperaturbereiche jedenfalls erlaubt ist, nicht aber für größere. Wenn wir die Abhängigkeit des k von der Temperatur berücksichtigen wollten, so könnten wir setzen $k = \xi \cdot \varphi(\vartheta)$, wo ξ nun von ϑ unabhängig wäre; die Temperaturfunction $\varphi(\vartheta)$ können wir uns aber auch als Differen-

tialquotienten einer anderen $f(\vartheta)$ denken, so dafs $k = \text{f.} (df(\vartheta)/d\vartheta)$ wird. An Stelle der Gleichungen (10) treten dann:

$$q_x = - \text{f.} \cdot \frac{df(\vartheta)}{d\vartheta} \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \text{ u. s. w. oder:}$$

$$q_x = - \text{f.} \cdot \frac{\partial f(\vartheta)}{\partial x}, \quad q_y = - \text{f.} \cdot \frac{\partial f(\vartheta)}{\partial y}, \quad q_z = - \text{f.} \cdot \frac{\partial f(\vartheta)}{\partial z}$$

Da nun, wie wir im zweiten Paragraphen sahen, auch irgend eine eindeutige Function der dort schliesslich festgesetzten Temperatur als solche definiert werden könnte, ist keine fundamentale Aenderung der Gleichungen (10) durch vorstehende Verallgemeinerung eingetreten. Im Folgenden wollen wir uns immerhin NEWTON's Annahme der Constanz von k aneignen.

Die Gleichungen (10) erlauben noch eine sehr anschauliche Schlussfolgerung. Wir wollen uns Flächen $\vartheta = \text{const}$ denken; für jeden Wert der Constante erhalten wir eine andere Fläche; für alle möglichen Werthe der Constante erhalten wir eine Flächenschar; keine Fläche durchschneidet eine andere; denn das würde die Absurdität bedeuten, dafs an der Durchschnittsstelle $\vartheta = \text{const}_1$ und auch $= \text{const}_2$ wäre, die Temperatur also zwei Werthe hätte. Die Flächen $\vartheta = \text{const}$ nennt man: Isothermen. Wenn $f(x, y, z) = \text{const}$ die Gleichung einer Fläche ist, so gilt für die Cosinus der Winkel, den die Normale ν auf der Fläche an einer Stelle mit den Coordinatenrichtungen bildet, die Doppelgleichung:

$$\cos(\nu, x) : \cos(\nu, y) : \cos(\nu, z) = \frac{\partial f}{\partial x} : \frac{\partial f}{\partial y} : \frac{\partial f}{\partial z}$$

Für eine Normale auf einer Isothermenfläche ist also:

$$\cos(\nu, x) : \cos(\nu, y) : \cos(\nu, z) = \frac{\partial \vartheta}{\partial x} : \frac{\partial \vartheta}{\partial y} : \frac{\partial \vartheta}{\partial z}$$

Aus den Gleichungen (10) folgt weiter:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial x} : \frac{\partial \vartheta}{\partial y} : \frac{\partial \vartheta}{\partial z} = q_x : q_y : q_z$$

Nach den Gleichungen (5) ist:

$$q_x : q_y : q_z = \cos(r, x) : \cos(r, y) : \cos(r, z)$$

Also wird:

$$\cos(\nu, x) : \cos(\nu, y) : \cos(\nu, z) = \cos(r, x) : \cos(r, y) : \cos(r, z),$$

woraus folgt, dafs die Richtungen von r und ν übereinstimmen;

d. h. der resultirende Wärmestrom steht überall senkrecht auf den isothermen Flächen.

Weiter ist noch zu bemerken, daß die Gleichungen (10) in der Form aufgestellt sind, wie sie für isotrope Medien gelten. Bei krystallinischen Medien außer denen des regulären Systems würde zum Mindesten darauf Rücksicht zu nehmen sein, daß die Wärmeleitfähigkeit k für verschiedene Richtungen, also auch für die x -, y - und z -Richtung verschiedene Werthe haben kann. Zur Vermeidung der daraus erwachsenden großen Verwicklungen unserer Theorie beschränke ich meine Darstellung auf den Fall von isotropen Medien.

Führen wir nun die drei Gleichungen (10) in (9) ein, so werden die q eliminiert, und wir bekommen:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial \vartheta}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial \vartheta}{\partial z} \right) = \varepsilon \cdot c \frac{\partial \vartheta}{\partial t}; \quad (11)$$

k , ε und c sollen gegebene Functionen der Coordinaten sein, wenn sie überhaupt von ihnen abhängen, so daß allein ϑ als unbekannte zu suchende Function der Coordinaten und der Zeit vorkommt. Die abgeleitete partielle Differentialgleichung für ϑ ist allen weiteren Untersuchungen über die Wärmeleitung zu Grunde zu legen; sie giebt das Gesetz an, nach dem die Temperatur sich dem Raume und der Zeit nach ändert.

§ 8. Ueber die „Art“ oder „Dimension“ der vorkommenden Gröfsen.

Wir wollen uns noch darüber klar werden, inwieweit sich die vorkommenden Gröfsen in absolutem Mafse messen lassen. Alle Gröfsen, welche man überhaupt physikalisch vollständig bestimmen kann, lassen sich zurückführen auf die absoluten Mafseinheiten der Länge, der Zeit und der Masse. Als solche werden in wissenschaftlichen Untersuchungen gewöhnlich benutzt Centimeter, Gramm und die Secunde mittlerer Sonnenzeit. In derselben Weise, wie die Einheit einer abgeleiteten Gröfse zusammengesetzt ist aus jenen drei Grundeinheiten, ist auch die Gröfsenart oder die „Dimension“ dieser Gröfse zusammengesetzt aus Länge L , Zeit T und Masse M . Nach der begrifflichen Fassung soll nun $q_n \cdot d\omega \cdot dt$ eine Wärmemenge bezeichnen. Allgemein sind die Differentiale physikalischer Gröfsen immer von derselben Gröfsenart, wie die endlichen Werthe derselben Art; denn die Kleinheit ist dabei gleichgültig. Es ist

also $d\omega$ eine Fläche, oder das Quadrat einer Länge, und dt ist eine Zeit. Solche Aussagen über die Größenart pflegt man in der Weise als Formeln zu schreiben, daß man sowohl die abgeleitete Größe, wie auch die Grundeinheiten in der Potenz, in welcher sie vorkommen, in eckige Klammern einschließt. Es ist also: $[d\omega] = [L^2]$ und $[dt] = [T]$ und folglich:

$$[q_n] = \frac{[\text{Wärmemenge}]}{[L^2] \cdot [T]}$$

Von einer Wärmemenge haben wir gesehen, daß sie gewonnen wird durch das Product einer Masse mit ihrer specifischen Capacität und mit ihrer Temperatursteigerung. Die Größenart des Productes einer specifischen Capacität c mit einer Temperatur ϑ können wir noch nicht weiter zurückführen auf absolutes Maß; dazu würden wir erst später im Stande sein. Wir erhalten daher für die Componenten des Wärmestromes folgende Zusammensetzung von Größen:

$$[q_n] = \frac{[M] \cdot [c \cdot \vartheta]}{[L^2] \cdot [T]}$$

Die Gleichungen (10) werden wir weiter benutzen können, um das Wesen der Leitungsfähigkeit k herauszufinden; sie ergeben:

$$[k] \cdot \frac{[\vartheta]}{[L]} = \frac{[M] \cdot [c \cdot \vartheta]}{[L^2] \cdot [T]} \quad \text{oder} \quad [k] = \frac{[M] \cdot [c]}{[L] \cdot [T]}$$

Die Gleichung (11), welche das Gesetz der Wärmeleitung zusammenfaßt, denke ich mir durch c dividirt. Wenn k constant ist, tritt es vor die Differentiationszeichen; und die beiden Größen kommen nur in der Verbindung k/c vor. Deren Größenart ist nach dem Vorhergehenden:

$$\left[\frac{k}{c} \right] = \frac{[M]}{[L] \cdot [T]}$$

Die Natur des in der Wärmeleitungsgleichung auftretenden Quotienten k/c läßt sich also vollständig auf absolutes Maß zurückführen; und ebenso selbstverständlich dieser Quotient noch dividirt durch die Dichtigkeit ϵ , also durch den Quotienten einer Masse durch ein Volumen¹⁾:

¹⁾ Der Quotient $\frac{k}{c \cdot \epsilon}$, der unter der obigen Voraussetzung als einheitliche Constante in der Differentialgleichung (11) auftritt, wird „Temperaturleitvermögen“ genannt. A. d. H.

$$\begin{aligned} \left[\frac{k}{c \cdot \varepsilon} \right] &= \frac{[M]}{[L] \cdot [T]} \cdot \frac{[L^3]}{[M]} \\ &= \frac{[L^2]}{[T]} = \frac{\text{Fläche}}{\text{Zeit}}. \end{aligned}$$

(Wenn k nicht constant ist, treten noch Verbindungen von der Form $\frac{\partial k}{\partial x} / c$ auf, deren Dimension $\frac{[M]}{[L^2][T]}$ wird.)

Durch solche Betrachtungen, welche aus den ursprünglichen Gleichungen eines Problems hervorgehen, muß man die Art der Gröfsen finden, mit welchen man jedesmal zu thun hat; diese ist immer zu berücksichtigen, sobald man zu eigentlichen physikalischen Messungen übergeht und die Theorie auf solche anwendet, wie wir auch noch weiterhin sehen werden.

§ 9. Verhalten der Wärmeströmung an der Berührungsfläche zweier Wärmeleiter.

Es fragt sich zunächst, ob und unter welcher Bedingung die Differentialgleichung (11) auch den Verlauf der Temperatur beschreibt an Stellen, wo zwei Körper von verschiedenem Leitungsvermögen aneinanderstossen.

Ein Resultat ergibt sich dann schon aus der blofsen Betrachtung der Form der Differentialgleichung. Wenn sie analytisch einen Sinn haben soll — und das muß sie immer; denn sie hat ja einen einfachen physikalischen Sinn — müssen die vorkommenden Differentiationen möglich sein. ϑ wird im Allgemeinen immer sich continuirlich ändern. Allerdings kann man von Anfangsmomenten ausgehen, bei welchen an Grenzstellen jähe Temperatursprünge vorkommen; z. B. kann man zwei getrennte Körper vorher auf ganz verschiedene Temperaturen und erst in einem gegebenen Moment in Berührung mit einander bringen. Indessen verschwindet dann unmittelbar nach der Berührung der jähe Sprung und geht sofort über in einen zwar sehr schnellen Abfall der Temperatur, der aber doch immerhin continuirlich ist und die Bildung des ersten Differentialquotienten von ϑ erlaubt. Das genügt aber noch nicht; es müssen zur Gültigkeit von (11) auch noch die Producte $k \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial x}$ u. s. w. differentirbar sein. Wenn wir nun zwei zusammenhaftende Körper von verschiedenem Leitungsvermögen betrachten, so ist k an der Grenze discontinuirlich. Wir denken uns vorüber-

gehend, für die augenblickliche Betrachtung, die y - x -Ebene parallel der Grenzfläche, oder, wenn letztere gekrümmt ist, parallel ihrer Tangentialebene an der betrachteten Stelle. In deren Nähe ist dann k nach y und x continuirlich, nach x aber beim Durchgang durch die Grenzfläche selbst discontinuirlich. Die x -Richtung ist dann die Richtung der Normale auf der Grenzfläche, und soll deshalb als N -Richtung bezeichnet werden, auf welcher ein Längenelement dN dem dx entspricht. Damit nun $\frac{\partial}{\partial x} \left(k \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right) = \frac{\partial}{\partial N} \left(k \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial N} \right)$ auch beim Durchgang durch die Grenzfläche, trotz der Discontinuität von k einen Sinn behält, muß $k \frac{\partial \vartheta}{\partial N}$ continuirlich bleiben, oder unendlich

nahe der Grenzfläche auf ihren beiden Seiten denselben Werth haben. Ich denke mir nun die Normalenrichtung, wie es gewöhnlich geschieht, in einem betrachteten Körper jedesmal von der Grenzfläche aus nach seinem Innern hin gerichtet, und denke mir N jedesmal in dieser Richtung wachsend. Dann hat für den Körper 1 mit der Leitungsfähigkeit k_1 die Normale N_1 auf der Berührungsfläche

an derselben Stelle entgegengesetzte Richtung wie die Normale N_2 für den anderen Körper 2 mit der Leitungsfähigkeit k_2 (Fig. 2). Unser obiges Resultat, daß $k \frac{\partial \vartheta}{\partial N}$ (wo N seine Richtung nicht wechselte) beim Durchgang durch die Grenzfläche continuirlich bleibt, kann daher auch in den Formen geschrieben werden, daß auf beiden Seiten der Grenzfläche sein muß:

$$k_1 \frac{\partial \vartheta}{\partial N_1} = -k_2 \frac{\partial \vartheta}{\partial N_2} \quad \text{oder:} \quad k_1 \frac{\partial \vartheta}{\partial N_1} + k_2 \frac{\partial \vartheta}{\partial N_2} = 0 \quad (12)$$

Diese Bedingung für den Wärmestrom an solchen Stellen, wo verschiedene Körper sich gegenseitig berühren, geht auch unmittelbar aus unseren Vorstellungen über das Strömen der Wärme hervor. Die Wärmemenge, welche aus dem einen Körper nach der Grenzfläche hinfließt, muß gleich sein derjenigen, welche auf der anderen Seite abfließt. Denn die Grenzfläche als ein geometrisches Gebilde vom Volumen Null hat keine von Null verschiedene endliche Capacität für Wärme. Wäre daher der Zustrom zu ihr aus dem einen Körper größer oder kleiner als der Abstrom in den anderen, so müßte momentan eine unendlich große Temperatursteigerung bzw.



Fig. 2.

Abkühlung in der Grenzfläche eintreten. Das muß physikalisch als unmöglich bezeichnet werden. Nehmen wir an — was aber gleichgültig ist — der Zustrom geschehe vom Körper 1 her; dann fließt die Wärme der Richtung von N_1 entgegen, und die Stärke des Zustromes ist also gleich $-q_{N_1}$ (bezogen auf die Flächen- und die Zeiteinheit). Der Abfluß nach dem Körper 2 hin geschieht in Richtung von N_2 , und seine Stärke ist daher gleich $+q_{N_2}$. Es muß also sein:

$$-q_{N_1} = +q_{N_2}$$

Denke mir nun wieder vorübergehend die x -Richtung senkrecht zur Grenzfläche, so ist nach den Gleichungen (10):

$$q_{N_1} = -k_1 \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial N_1}, \quad q_{N_2} = -k_2 \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial N_2},$$

so daß wir auch so zu der Gleichung (12) kommen. Die Erfüllung von (12) bedeutet also, daß in der Grenzfläche keine Anhäufung von Wärme stattfindet. Dann gilt aber die „Continuitäts“-Gleichung (9) ungestört auch über solche Berührungsflächen hinweg, und da (11) aus (9) hervorging, giebt also (12) die Bedingung an für die Gültigkeit von (11) auch beim Durchgang durch Flächen, in welchen zwei verschieden leitende Körper zusammenstoßen; beide zusammen können dann als ein leitendes System betrachtet werden.¹⁾

§ 10. Zeitliche Anfangsbedingungen und körperliche Grenzbedingungen.

Zur Vervollständigung der Grundlagen ist nun noch hinzuzufügen, daß durch die partielle Differentialgleichung (11) allein noch nicht ϑ als Function von x , y , z und t bestimmt ist. Vielmehr kann in den einzelnen Fällen der Temperaturverlauf noch außerordentlich verschieden sein, je nach dem gegebenen Anfangszustand, und je nach den Bedingungen für die Grenzflächen des betrach-

¹⁾ Aus der Gleichung (12) folgt ein Brechungsgesetz für die Isothermen ähnlich wie KIRCHHOFF aus der analogen Gleichung für strömende Elektrizität ein Brechungsgesetz für deren Stromlinien abgeleitet hat. (Vorlesungen über Elektrizität u. Magnetismus S. 123.) Methoden zur Sichtbarmachung dieser Isothermenbrechung und ihre Benutzung zum Vergleich von Wärmeleitfähigkeiten, siehe WIED. Ann. 64, p. 95, 1898: W. VOIGT mit Benutzung von Elaidinsäure; mit Benutzung von Kupfer-Quecksilberjodid: Sitz.-Ber. d. Naturforsch. Ges. zu Marburg, 1902, 25. Juni; Naturw. Rdsch. 17, Nr. 38, 18. September 1902.

teten Körpers. Damit ϑ bestimmt sei, muß erstens die Temperaturvertheilung im Innern des Körpers für den ersten Zeitaugenblick, von welchem ab wir die Wärmebewegung berechnen wollen, als Function der Coordinaten bekannt sein. Je nach den vorhergehenden äußeren Einwirkungen können darin ja die größten Verschiedenheiten herrschen. Damit ist aber der weitere Verlauf der Temperaturen an jeder Stelle noch nicht festgelegt; sondern es muß zweitens noch angegeben sein, ob dem betrachteten Körper an seinen Grenzflächen Wärmemengen zugeführt oder entzogen werden, oder ob er seine Wärme durch Ausstrahlung verliert, oder unter welchen anderen Bedingungen seine Grenzflächen stehen. Dann erst ist durch (11) ϑ in seiner Abhängigkeit von Ort und Zeit gegeben. Die Differentialgleichung allein beschreibt zwar den Ablauf der Temperaturänderungen, aber insofern unbestimmt, als die Lösungen jedem beliebigen Anfangszustand und allen möglichen Grenzverhältnissen anfangsbar sein müssen. Mit den wichtigsten Fällen der körperlichen Grenzbedingungen wollen wir uns nun zunächst befassen.

Es kann als Bedingung gestellt sein, daß für gewisse Teile der Oberfläche die Temperatur constant erhalten wird, z. B. durch Bepflügelung mit Wasser von bestimmter Temperatur. Oder aber, es kann auch allgemeiner die Temperatur an der Oberfläche künstlich gleich einer gegebenen Function der Coordinaten und der Zeit erhalten werden. Hierzu ist vorläufig weiter nichts zu bemerken.

Grenzbedingung für einen wichtigen Fall ist die, daß die Oberfläche des betrachteten Körpers oder Körpersystems Wärmestrahlen aussendet gegen eine in der Entfernung ihr gegenüberstehende Fläche. In Bezug auf die Strahlung begnügt man sich in der Regel mit der zuerst von NEWTON gemachten Annahme, daß ihre Intensität proportional sei dem Unterschiede der Temperaturen der beiden einander zustrahlenden Flächen. Diese Annahme, welche der für die Wärmeleitung zu Grunde gelegten völlig analog ist, paßt aber nur für kleine Temperaturunterschiede. Wir schließen uns ihr aber an, und setzen also, wenn $\bar{\vartheta}$ die Temperatur der strahlenden Oberfläche, bezw. eines bestimmten Flächenelementes derselben, ϑ_a die constante der gegenüberstehenden bestrahlten Hülle ist, die ausgestrahlte Wärmemenge proportional $(\bar{\vartheta} - \vartheta_a)$. Sie wird ferner ceteris paribus der Ausdehnung der Fläche und der Zeit proportional sein. Die vom Flächenelement $d\omega$ während dt ausgestrahlte Wärmemenge setzen wir mithin gleich:

$$h \cdot (\bar{\vartheta} - \vartheta_a) \cdot d\omega \cdot dt,$$

wo h ein Proportionalitätsfactor ist, den wir die Strahlungsconstante der gegebenen Oberfläche nennen können. In derselben Zeit strömt dem Flächenelement $d\omega$ aus dem Innern des Körpers zu die Wärmemenge:

$$-q_N \cdot d\omega \cdot dt = k \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial N} \cdot d\omega \cdot dt,$$

wo N wieder nach dem Innern hin wachsend gedacht ist. Aus denselben Gründen wie vorhin muß nun die der Grenzfläche zufließende Wärmemenge gleich sein der abgegebenen, so daß für diesen Fall sich die Grenzbedingung ergibt:

$$k \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial N} = h(\bar{\vartheta} - \vartheta_a) \quad (13)$$

Von derselben Form würde die Grenzbedingung sein, wenn — etwa durch lebhaftes Umrühren einer den Körper berührenden Flüssigkeit — die Temperatur der Umgebung constant auf ϑ_a erhalten wird, und ein endlicher Temperaturüberschuß der Grenzfläche des Körpers gegen seine Umgebung als möglich angesehen wird. Der Factor h bedeutet dann die „äußere“ Wärmeleitungsfähigkeit.

Eine besonders einfache Form nimmt die Grenzgleichung (13) an, sobald ϑ_a constant ist, und festgesetzt wird, daß das variable ϑ von ϑ_a aus gerechnet werde, so daß $\vartheta_a = 0$ zu setzen ist. Es wird dann

$$k \frac{\partial \vartheta}{\partial N} = h \cdot \bar{\vartheta} \quad (13a)$$

Durch diese Festsetzung des Nullpunktes wird in allen anderen vorkommenden Ausdrücken nichts geändert, da sie alle nicht die Temperatur selbst, sondern nur ihre Differentialquotienten enthalten.

Die Gleichung (13) oder (13a) gilt für diese wichtigen Fälle der Grenzverhältnisse. Aber wir werden auch auf Probleme stoßen, in denen noch ganz andere Bedingungen gegeben sind; z. B. kann die Grenzfläche gleichzeitig eine Zuführungsstelle für Wärmemengen sein, die in der Nachbarschaft erzeugt und dem betrachteten Körper zugeführt werden. An solchen Stellen ist der Abfluß an Wärme in das Innere des Körpers hinein gleich der gegebenen von außen zugeführten Menge. Letztere kann an verschiedenen Punkten der Oberfläche und auch zu verschiedenen Zeiten verschieden sein, ist also eine Function φ der Coordinaten und der Zeit. In analoger Weise, wie (13) hergeleitet wurde, folgt daher jetzt für solche Zuführstellen:

$$k \frac{\partial \vartheta}{\partial N} = \varphi(x, y, z, t) \quad (14)$$

Ein Specialfall würde sein, daß weder Strahlung noch anderweitige Wärmeentziehung oder Zufuhr an der Oberfläche stattfindet. Aus (13) und (14) folgt dann übereinstimmend:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial N} = 0$$

wie auch aus (12) folgen würde, wenn der betrachtete Körper an einen anderen vom Leitungsvermögen $k_2 = 0$ anstößt. $\partial \vartheta / \partial N = 0$ bedeutet, daß $q_N = 0$ ist: es fließt keine Wärme aus dem Innern zur Grenzfläche hin.

Zweites Kapitel.

Ueber die Möglichkeit, aus bekannten Lösungen neue zu gewinnen.

§ 11. Superposition der Lösungen homogener linearer Differentialgleichungen.

Für die Lösungen der Differentialgleichung (11) ist von besonderer Wichtigkeit, daß sie homogen und linear ist. Unter homogenen linearen Differentialgleichungen versteht man solche, in denen jedes einzelne der additiv mit einander verbundenen Glieder entweder die zu suchende Function (hier ϑ) selbst oder einen ihrer Differentialquotienten einmal und nur einmal als Factor enthält. Dies ist der Fall in der Differentialgleichung (11), in der Uebergangsbedingung (12) und auch in der Grenzgleichung (13a). Wenn unter geänderten physikalischen Bedingungen in einer der Grenzgleichungen anstatt (13a) Glieder sich hinzufügen, welche frei sind von ϑ , aber die unabhängigen Variablen x, y, z, t oder bekannte Functionen von ihnen enthalten können, wie in (14), so würden wir die Gleichung noch als lineare bezeichnen, aber nicht mehr als homogene.

In der theoretischen Physik sind eigentlich breit entwickelt nur diejenigen Gebiete, welche auf lineare Differentialgleichungen zurückgeführt werden können; Differentialgleichungen von höherem Grade werden nur sehr selten behandelt und können nur ausnahmsweise auf ihre Integrale geprüft werden. In Folge dessen spielt eine wichtige im Folgenden auseinandergesetzte gemeinsame Eigenschaft

der linearen Gleichungen auch eine hervorragende Rolle in fast sämtlichen physikalischen Untersuchungen.

Wenn wir eine der möglichen Lösungen der Differentialgleichung (11) haben, die wir mit ϑ_1 bezeichnen wollen, so können wir sie zunächst mit einer Constanten A_1 multipliciren; dann ist $A_1 \vartheta_1$ ebenfalls wieder eine Lösung. Denn, denke ich mir (11) hingeschrieben für die specielle Function ϑ_1 von x, y, z und t , und denke mir dann alle Glieder mit A_1 multiplicirt, so kann letzteres unter die Differentiationszeichen gezogen werden, und ich habe

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial A_1 \vartheta_1}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial A_1 \vartheta_1}{\partial y} \right) \\ + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial A_1 \vartheta_1}{\partial z} \right) = \varepsilon \cdot c \frac{\partial A_1 \vartheta_1}{\partial t} \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

Hier steht $A_1 \vartheta_1$ an Stelle des allgemeinen ϑ in (11), ist also eine Lösung dieser Differentialgleichung. Finden wir eine andere Lösung — ich will sie ϑ_2 nennen —, so können wir auch sie mit einer anderen Constanten A_2 multipliciren, dann ist in derselben Weise:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial A_2 \vartheta_2}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial A_2 \vartheta_2}{\partial y} \right) \\ + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial A_2 \vartheta_2}{\partial z} \right) = \varepsilon \cdot c \frac{\partial A_2 \vartheta_2}{\partial t} \end{aligned} \right\} \quad (16)$$

Addiren wir die beiden Gleichungen (15) und (16), so kann man Glied für Glied addiren, und die Summe folgendermassen schreiben:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left[k \cdot \frac{\partial (A_1 \vartheta_1 + A_2 \vartheta_2)}{\partial x} \right] + \frac{\partial}{\partial y} \left[k \frac{\partial (A_1 \vartheta_1 + A_2 \vartheta_2)}{\partial y} \right] \\ + \frac{\partial}{\partial z} \left[k \frac{\partial (A_1 \vartheta_1 + A_2 \vartheta_2)}{\partial z} \right] = \varepsilon \cdot c \frac{\partial (A_1 \vartheta_1 + A_2 \vartheta_2)}{\partial t} \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

Dies ist wiederum eine Gleichung von demselben Schema wie (11), aber genommen für $(A_1 \vartheta_1 + A_2 \vartheta_2)$, welcher Ausdruck also ebenfalls der Differentialgleichung (11) genügt. Daraus ergibt sich die Regel: Wenn wir für eine lineare homogene Differentialgleichung mehrere ihr genügende Functionen der unabhängigen Variablen gefunden haben, so können wir jede mit einer beliebigen Constanten multipliciren, und diese Einzelproducte zu einander addiren (oder subtrahiren); dann ist die Summe wieder Lösung der Differentialgleichung. Das gilt nicht nur für zwei, sondern für beliebig viele einzelne Lösungen: jeder aus ihnen homogen und linear zusammengesetzte Ausdruck $\sum_a (A_a \vartheta_a)$ ist eine neue Function, welche der gegebenen

Gleichung genügt. Man bezeichnet im Allgemeinen einen solchen Vorgang, welcher als die algebraische Summe zweier ihm gleichartiger Einzelvorgänge betrachtet werden kann, als deren Superposition. Alle Bewegungen, Veränderungen, Vorgänge, welche in der Physik dargestellt werden können durch die Lösung von linearen homogenen Differentialgleichungen, haben die Eigenschaft mit einander gemein, daß verschiedene Lösungen, entsprechend verschiedenen Veränderungen, sich additiv „superponiren“, zu einander fügen können. Dabei können wir es zu thun haben nur mit einer Intensitätsgröße, die in einem Punkte einen bestimmten Werth hat, wie die Temperatur; oder auch mit einer gerichteten Größe, der an jeder Stelle aufer Intensität noch eine bestimmte Richtung zukommt. Letzterer Fall liegt uns hier ebenfalls vor, wie wir sogleich erkennen werden.

Der einfachste Fall von solchen Größen, welche vollständig erst durch Intensität und Richtung charakterisirt werden, sind schon gerichtete Strecken, also Längen, die etwa Verschiebungen eines materiellen Punktes bezeichnen. Mehrere solche nacheinander eintretende Verschiebungen desselben Punktes setzen sich zusammen zu einer Gesamtverschiebung nach dem Gesetze der geometrischen Addition, indem jede Einzelverschiebung ihre ursprüngliche Länge und Richtung bewahrt und ihre Enden aneinander gesetzt werden. (Parallelogramm der Verschiebungen.) Die Resultante, welche aus dieser Construction hervorgeht und die Anfangslage des betrachteten Punktes mit seiner Endlage verbindet, kann betrachtet werden als eine Gesamtbewegung, in der noch alle einzelnen Bewegungen ungestört durch die übrigen vorhanden sind, sowie in einer Summe noch die einzelnen Glieder vorhanden sind, jedes mit unveränderter Einzelgröße. Nach demselben Gesetze der geometrischen Addition setzen sich die Wege eines materiellen Punktes während sehr kurzer Zeit, also Geschwindigkeiten, zu einer Resultante zusammen; dann auch Beschleunigungen (Parallelogramm der Geschwindigkeiten, der Beschleunigungen); ebenso auch die Geschwindigkeiten von Drehungen um bestimmt gerichtete Axen. Analytisch findet dies seinen Ausdruck darin, daß die Projectionen der Resultante auf drei rechtwinklige Coordinatenaxen gleich sind der algebraischen Summe der Projectionen der Einzelstrecken auf dieselben Axen.

Das bezeichnet man als die Superposition von Bewegungen, welche einzeln vor sich gehen können, zu einer Gesamtbewegung.

In analoger Weise fügen sich einzelne Zustandsänderungen bei

Problemen, die auf die Lösung linearer homogener Differentialgleichungen zurückgeführt werden können, durch Superposition zu einer Gesamtänderung zusammen, wie wir dies in den Gleichungen (15), (16) und (17) gesehen haben. Und zwar sahen wir dies bereits für die blofse Intensitätsgröfse, die Temperatur; indem die Einzelfälle in (15) $\vartheta' = A_1 \vartheta_1$; in (16) $\vartheta'' = A_2 \vartheta_2$; die Superposition beider in (17) $\vartheta''' = A_1 \vartheta_1 + A_2 \vartheta_2$ waren. Die Superposition gilt aber auch für die gerichtete Gröfse, den Wärmestrom. Dessen Componenten sind im Falle von Gleichung (15):

$$q_x' = -k \frac{\partial \vartheta'}{\partial x}; \quad q_y' = -k \frac{\partial \vartheta'}{\partial y}; \quad q_z' = -k \frac{\partial \vartheta'}{\partial z},$$

im Falle von Gleichung (16):

$$q_x'' = -k \frac{\partial \vartheta''}{\partial x}; \quad q_y'' = -k \frac{\partial \vartheta''}{\partial y}; \quad q_z'' = -k \frac{\partial \vartheta''}{\partial z},$$

im Falle von Gleichung (17):

$$q_x''' = -k \frac{\partial \vartheta'''}{\partial x}; \quad q_y''' = -k \frac{\partial \vartheta'''}{\partial y}; \quad q_z''' = -k \frac{\partial \vartheta'''}{\partial z}$$

und da $\vartheta''' = \vartheta' + \vartheta''$, so sind auch:

$$q_x''' = q_x' + q_x'', \quad q_y''' = q_y' + q_y'', \quad q_z''' = q_z' + q_z'',$$

das heifst: die Componenten der zusammengesetzten Wärmeströmung nach den Coordinatenrichtungen sind gleich der algebraischen Summe der Componenten der beiden einzelnen Strömungen; es findet also einfache Superposition statt. Wärmeströmungen kann man mithin geometrisch addiren wie gerichtete Strecken.

Die Superponirbarkeit von Lösungen ϑ , die durch die Differentialgleichung (11) der Wärmeleitung immer erlaubt ist, bleibt auch durch die körperlichen Grenzbedingungen ungestört, so lange diese linear und homogen in Bezug auf ϑ und seine Differentialquotienten sind, wie (13a). Es lassen sich dann auch die Gleichungen wie (13a) für $\vartheta' = A_1 \vartheta_1$ und für $\vartheta'' = A_2 \vartheta_2$ addiren und geben eine von derselben Form für $\vartheta''' = \vartheta' + \vartheta''$.

Es ist verhältnißmäfsig sehr viel einfacher, dergleichen physikalische Probleme zu behandeln, bei deren Lösungen Superposition gilt, als wenn das Hinzukommen neuer Einzelvorgänge die bereits vorhandenen stört, so dafs sich die einzelnen nicht unverändert zusammensetzen. Dies sieht man sogleich ein, wenn man bedenkt,

dafs man Lösungen der Differentialgleichung (11) sucht, welche nicht nur bestimmten körperlichen Grenzbedingungen, sondern auch gegebenen Anfangszuständen entsprechen. Eine partielle Lösung ϑ' giebt für die Ausgangszeit eine bestimmte anfängliche Temperaturvertheilung; eine andere Lösung ϑ'' giebt eine andere Anfangsvertheilung u. s. f. Eine durch Superposition der einzelnen Lösungen erhaltene neue Lösung $\vartheta''' = \vartheta' + \vartheta''$ giebt auch für die Anfangszeit eine Vertheilung der Temperatur, bei welcher diese an jedem Ort gleich der Summe der beiden Werthe ist, die sie in den Einzelfällen hatte. Die allgemeinste Superposition $\sum_a A_a \vartheta_a$ partieller Lösungen läfst sich also einer auferordentlich grossen Mannigfaltigkeit von Anfangszuständen anpassen. Wir können sogar kurzweg sagen: bei solchen Aufgaben, wo wir die partiellen Lösungen für eine genügende Anzahl von Einzelfällen finden können, kann die vollständige Lösung für jeden willkürlich gegebenen Anfangszustand angegeben werden. Diese Behauptung werden wir später mehrfach bewahrheiten.

§ 12. Die Grenzbedingungen seien nicht homogen.

In denjenigen Fällen, wie z. B. in denen von Gleichung (14), wo die Grenzbedingungen nicht homogen sind, gilt auch in Bezug auf diese nicht mehr die directe Superponirbarkeit mehrerer Lösungen. Es sei ϑ' eine Lösung der Differentialgleichung (11), welche zugleich einem gegebenen System der Wärmezuführung, also der aus (14) für den vorliegenden speciellen Fall hervorgehenden Gleichung:

$$k \frac{\partial \vartheta'}{\partial N} = \varphi_1(x, y, z, t) \quad (18)$$

genügt.

Für eine andere Anordnung und Stärke der Wärmezuführung sei ϑ'' eine Lösung, so dafs

$$k \frac{\partial \vartheta''}{\partial N} = \varphi_2(x, y, z, t) \quad (19)$$

Die Addition beider Gleichungen giebt für $\vartheta''' = \vartheta' + \vartheta''$ die neue Gleichung:

$$k \frac{\partial \vartheta'''}{\partial N} = \varphi_1 + \varphi_2 \quad (20)$$

Die Summe ϑ''' der Einzellösungen entspricht also einer geänderten Aufgabe, nämlich der, dafs die Wärmezuführung von aussen

nach Stärke und Vertheilung die Summe derjenigen ist, welche in den beiden Einzelfällen stattgefunden haben. Wenn also im ersten Falle allein einer bestimmten Stelle der Grenze Wärme zugeführt wird, im zweiten allein einer anderen bestimmten Stelle, so giebt die Summe die Temperaturvertheilung, wenn beiden Stellen der Grenze jene Wärmemengen gleichzeitig zugeführt werden.

Besonders wichtig ist noch die Combination von Fällen, bei deren einem in der Grenzbedingung ein nicht homogenes Glied vorkommt, wie in (18); während letzteres bei dem anderen Falle fehlt, in (19) also $\varphi_2 = 0$ gesetzt wird, so daß $k \frac{\partial \vartheta''}{\partial N} = 0$ wird, welche Bedingung auch aus (12) für $k_2 = 0$ oder aus (13) für $h = 0$ hervorgehen würde. Es ist dann ϑ'' eine Lösung der Differentialgleichung (11) unter Hinzutritt homogener körperlicher Grenzbedingungen, so daß ich, wenn ich mehrere Lösungen ϑ'' finde, diese unbeschränkt superponiren kann. Die Addition der Gleichung (18) und der jetzt an Stelle von (19) tretenden

$$k \frac{\partial \vartheta''}{\partial N} = 0 \quad (19a)$$

giebt statt (20):

$$k \frac{\partial \vartheta'''}{\partial N} = \varphi_1(x, y, z, t) \quad (20a)$$

so daß die Summe ϑ''' jetzt derselben äußeren Wärmezufuhr entspricht, wie die Einzellösung ϑ' . Haben wir daher eine einzige Lösung ϑ' für die Differentialgleichung (11) und die nicht-homogene Gleichung (18) gefunden, so können wir dazu addiren eine Superposition $\sum_n A_n \cdot \vartheta'_n$ aller uns bekannten Lösungen für (11) und die homogene Gleichung (19a), welche aus jener dadurch hervorgeht, daß das nicht-homogene Glied gleich Null gesetzt wird. [Umgekehrt läßt sich ja auch leicht einsehen, daß zwei Lösungen ϑ'_1 und ϑ'_2 von (11) und derselben nicht-homogenen Gleichung (18) sich nur unterscheiden können um Functionen, welche eine Lösung der homogenen Gleichung (19a) bilden. Denn die Subtraction der beiden Gleichungen:

$$k \frac{\partial \vartheta'_1}{\partial N_1} = \varphi_1 \quad k \frac{\partial \vartheta'_2}{\partial N} = \varphi_1$$

giebt $k \frac{\partial (\vartheta'_1 - \vartheta'_2)}{\partial N} = 0$, wo also $(\vartheta'_1 - \vartheta'_2)$ entspricht dem ϑ'' in (19a).] Auf diese Weise gewinnen wir auch sehr viel vollständigere

Lösungen der nicht homogenen Gleichung für dieselbe durch φ_1 gegebene äußere Wärmezufuhr. Das Entsprechende gilt übrigens ganz allgemein für die Vervollständigung der Lösungen von nicht-homogenen linearen Differentialgleichungen. Es ist meist sehr viel leichter, Lösungen für die homogenen Gleichungen zu finden; wir werden suchen müssen, ihrer möglichst viele zu gewinnen; auf dem eben angegebenen Wege kommen wir dann in vielen Fällen auch für die bei vorgeschriebener Wärmezufuhr nicht-homogenen Gleichungen dazu, derartig verallgemeinerte Lösungen zu finden, daß sie jedem möglichen gegebenen zeitlichen Anfangszustand angepaßt werden können.

§ 13. Complexe Lösungen.

Ich will noch auf einen Kunstgriff aufmerksam machen, welcher das Aufsuchen der allen Bedingungen genügenden Lösung häufig erleichtert. Bei der Superposition zweier Lösungen einer homogenen linearen Differentialgleichung ϑ_1 und ϑ_2 zu $A_1 \vartheta_1 + A_2 \vartheta_2$ können wir den einen der constanten Factoren imaginär nehmen, und schreiben $i \cdot A_2$ statt A_2 ; die superponirte Lösung $\vartheta''' = A_1 \vartheta_1 + i A_2 \vartheta_2$ ist dann complex. Die Gleichung (17) zerfällt dann in die beiden Gleichungen (15) und (16), aus denen sie hervorgegangen ist. Gehen wir von reellen Lösungen aus, so wäre also durch ihre complexe Zusammensetzung weiter nichts gewonnen. Finden wir aber direct eine complexe Lösung, so haben wir in ihr sogleich zwei reelle Lösungen, indem der reelle Theil für sich allein eine Lösung sein muß, und ebenso der imaginäre (bei welchem der Factor i wegzulassen ist). Durch reelle Superposition der beiden reellen Lösungen haben wir dann auch wieder eine allgemeinere reelle Lösung. Derselbe Kunstgriff läßt sich bei nicht-homogenen Gleichungen ebenfalls mit Nutzen anwenden. Multiplicire ich z. B. (19) mit der imaginären Einheit, und addire es zu (18), so resultirt:

$$k \frac{\partial (\vartheta' + i \vartheta'')}{\partial N} = \varphi_1 + i \varphi_2$$

Daraus folgt, daß bei einer complexen Lösung einer nicht-homogenen Gleichung der reelle Theil dem Falle entspricht, das der reelle Theil φ_1 des nicht-homogenen Gliedes zur homogenen Gleichung hinzugetreten ist; dem Falle des Hinzutritts des imaginären Gliedes $i \cdot \varphi_2$ entspricht der imaginäre Theil der Lösung. Dies würden immerhin schon Vortheile der Einführung complexer Größen sein; es ist

aber auch noch zu bemerken, dafs durch das Operiren mit diesen in sehr vielen Fällen die Rechnungen erheblich leichter werden. Wenn wir z. B., wie es in der That häufig vorkommt, eine Lösung haben $\vartheta_1 =$ irgend welchen Factoren $\times \cos f(x, y, z, t)$, wo das Argument des cosinus eine Function von x, y, z, t ist; und eine weitere Lösung $\vartheta_2 =$ denselben Factoren $\times \sin$ desselben Arguments, so wird die complexe Lösung:

$$\vartheta_1 + i\vartheta_2 = \text{denselben Factoren} \times e^{i \times f(x, y, z, t)}$$

Bei den trigonometrischen Functionen kommt man nun vom sinus durch Differenziren auf den cosinus, beim nochmaligen Differenziren wieder auf den sinus. In (11) und den Grenzgleichungen mufs man dann mit diesen beiden verschiedenen Functionen neben einander rechnen; das läfst sich ja natürlich durchführen; aber sehr viel einfacher wird die Behandlung bei der Exponentialfunction mit imaginärem Exponenten. Da bleibt diese in allen Differentialquotienten bestehen und es treten nur noch Factoren zu ihr hinzu.

Soviel über die Lehre von der Superposition.

Drittes Kapitel.

Allgemeine Eigenschaften der Lösungen des Problems.

§ 14. Der Green'sche Satz.

Um gewisse wesentliche Eigenschaften aller Lösungen des Wärmeleitungsproblems abzuleiten, will ich nun einen Satz beweisen, der in fast allen Zweigen der theoretischen Physik immer wieder gebraucht wird. Wenn er daher auch jedem geläufig sein wird, der schon ein anderes Gebiet dieser kennt, so will ich ihn doch wegen seiner Wichtigkeit und allgemeinen Anwendbarkeit auch hier wieder entwickeln. Es ist der sogenannte GREEN'sche Satz. Er giebt für Producte von Differentialquotienten zweier Functionen der Coordinaten eine Methode partieller Integration nach denselben, und zwar für einen beliebig begrenzten Raum.

Es seien Φ und V zwei Functionen von xyz . Wir stellen uns die Aufgabe, das Integral zu bilden:

$$\iiint \frac{\partial}{\partial x} (\Phi \cdot V) \cdot dx dy dz \quad (21)$$

ausgedehnt über einen Raum, der von einer beliebig unregelmäßigen Fläche (F in Fig. 3) nach allen Seiten hin begrenzt ist. Die Integration nach x allein genommen erstreckt sich parallel der x -Richtung, bei festgehaltenen Werthen von y und z , über ein Prisma von überall gleichem Querschnitt $dy dz$ (in der Figur ist die Axe „ y, z “ als der Durchschnitt der yz -Ebene mit der Ebene der Zeichnung zu denken). Die Integration nach x läßt sich unmittelbar ausführen; und wenn wir den kleinsten Werth von x , soweit das unendlich dünne Prisma innerhalb des betrachteten Raumes liegt, mit x_0 bezeichnen, den größten mit x_1 , so wird:

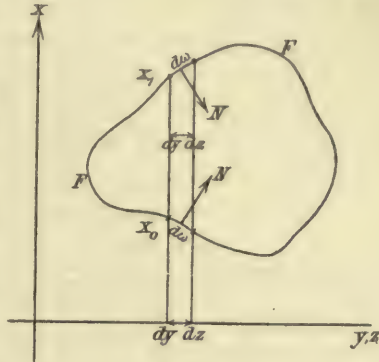


Fig. 3.

$$dy dz \int_{x_0}^{x_1} \frac{\partial}{\partial x} (\Phi \cdot V) dx = \overline{\Phi \cdot V}_{x_0}^{x_1} dy dz \tag{22}$$

wo $\overline{\Phi \cdot V}_{x_0}^{x_1}$ die Differenz der Werthe von $\Phi \cdot V$ für die obere und untere Integrationsgrenze bedeutet. Für die Ausführung der Integration ist nun aber voraus zu setzen, daß an allen Stellen des Integrationsintervalles $\frac{\partial}{\partial x} (\Phi \cdot V)$ endlich und stetig (und eindeutig siehe unten S. 51) sei, oder höchstens in der Weise unendlich für irgend eine Stelle, daß das Integral nach x doch noch endlich wird. Es würden z. B. gebrochene negative Potenzen, deren Exponent also kleiner ist als 1, wie etwa $1/\sqrt{(x-a)}$ zwar für $x = a$ unendlich werden; aber trotzdem $\int \frac{dx}{\sqrt{(x-a)}} = 2\sqrt{(x-a)}$ für $x = a$ nicht unendlich werden. Solche an einzelnen Punkten „integrirbar unendliche“ Functionen sind also auch für $\frac{\partial}{\partial x} (\Phi \cdot V)$ zulässig; für sie behält doch das Integral $\overline{\Phi \cdot V}$ seinen Sinn.

Der prismatische Raum, über welchen die Integration nach x ausgedehnt ist, wird oben und unten durch unendlich kleine Flächenstücke begrenzt. Bezeichnen wir mit $d\omega$ allgemein ein Element der Oberfläche F des betrachteten Raumes, so können wir die Endflächen des Prismas $(d\omega)_{x_1}$ und $(d\omega)_{x_0}$ nennen. Auf eine der yz -Ebenen parallele

Ebene projicirt geben sowohl die obere wie die untere Endfläche die Gröfse des Querschnittes $dy dz$. Es ist also jedesmal das Product von $d\omega$ multiplicirt mit dem \cos des immer als spitzer zu nehmenden Winkels, den $d\omega$ mit dem Querschnitt des Prismas bildet, gleich $dy dz$. Dieser Winkel ist gleich demjenigen, welchen die Normale N auf $d\omega$ bildet mit der Normalen auf dem Querschnitt $dy dz$, vorausgesetzt, dafs letzterer Winkel der beiden Normalen ebenso wie jener der beiden Flächen ein spitzer ist. Ob dies der Fall ist, hängt davon ab, ob man die Normalen nach der einen oder der andern Seite ihrer Fläche gerichtet nimmt. Nimmt man ihre Richtung so, dafs der Winkel jener beiden Normalen nicht ein spitzer, sondern ein stumpfer ist, so ist er dem Winkel der beiden Flächen nicht gleich, sondern ergänzt sich mit ihm zu 180° . Als die Normale auf dem Querschnitt $dy dz$ nehmen wir nun die positive x -Richtung. Die Normale N auf $d\omega$ denken wir uns jedesmal nach dem Innern des betrachteten Körpers gerichtet; diese Festsetzung ist für die physikalischen Verhältnisse die zweckmäfsigere, da wir später unter Φ und V Functionen verstehen werden, die im Innern des Körpers eine bestimmte Bedeutung haben. Bei diesen Festsetzungen ist der Winkel (x, N) am unteren Ende des Prismas, bei x_0 , ein spitzer; am oberen dagegen, bei x_1 , ein stumpfer.

$$\begin{aligned} \text{Bei } x_0 \text{ wird daher: } & d\omega \cdot \cos(x, N) = dy \cdot dz \\ \text{„ } x_1 \text{ „ „ : } & -d\omega \cdot \cos(x, N) = dy \cdot dz \end{aligned}$$

und weiter:

$$\frac{\Phi \cdot V \cdot dy \cdot dz}{x_0} = \left[-\Phi \cdot V \cdot d\omega \cdot \cos(x, N) \right]_{x=x_1} - \left[\Phi \cdot V \cdot d\omega \cdot \cos(x, N) \right]_{x=x_0}$$

Die beiden Elemente $d\omega$, welche der Mantel des Prismas aus der Oberfläche des betrachteten Körpers ausschneidet, liefern also jedes in (22) den Beitrag $(-\Phi \cdot V \cos(x, N) \cdot d\omega)$. Wenn wir nun wieder auf (21) zurückkommen wollen, so müssen wir noch nach allen für den Körper in Betracht kommenden Werthen von y und z integriren, oder über alle unendlich dünnen Prismen, in welche der durch Schnitte parallel zur x -Axe zerlegt werden kann. Jedes Körper Prisma liefert dann durch (22) einen Beitrag durch ein Flächenelement auf der Oberseite, und durch ein anderes auf der Unterseite. Alle Prismen zusammen liefern daher alle Flächenelemente sowohl der Ober- wie der Unterseite, so dafs wir erhalten:

$$\iiint \frac{\partial}{\partial x} (\Phi \cdot V) \cdot dx \cdot dy \cdot dz = - \int \Phi \cdot V \cdot \cos(x, N) \cdot d\omega$$

Dabei ist die Integration auf der rechten Seite als einfache geschrieben, da das Oberflächenelement als ein Differential $d\omega$ geschrieben ist; letzteres ist aber ein Differential zweiter Ordnung und die Integration ihrem Wesen nach eine doppelte.

Bei den wichtigsten Anwendungen dieser Formel nimmt man die Function V selbst schon als Differentialquotienten einer anderen Function an, die wir Ψ nennen wollen; und zwar würde man zunächst einmal in dem bisher betrachteten Falle $V = \frac{\partial \Psi}{\partial x}$ setzen können. Schreiben wir zugleich statt des bisher als parallelepipedisch angenommenen Raumelements, welches auch jede beliebige andere Form haben kann, also statt $dx dy dz$ allgemeiner $d\tau$, und schreiben entsprechend die Integration über den Raum kurz als einfache, obwohl sie ihrem Wesen nach eine dreifache ist, so wird:

$$\int \frac{\partial}{\partial x} \left(\Phi \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) d\tau = - \int \Phi \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial x} \cdot \cos(x, N) \cdot d\omega \quad (23a)$$

Man würde auch $V = \frac{\partial \Psi}{\partial y}$ oder $= \frac{\partial \Psi}{\partial z}$ setzen können und dann durch die analogen Operationen auch bekommen:

$$\int \frac{\partial}{\partial y} \left(\Phi \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial y} \right) \cdot d\tau = - \int \Phi \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial y} \cdot \cos(y, N) \cdot d\omega \quad (23b)$$

$$\int \frac{\partial}{\partial z} \left(\Phi \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial z} \right) \cdot d\tau = - \int \Phi \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial z} \cdot \cos(z, N) \cdot d\omega \quad (23c)$$

und durch Addition dieser drei Gleichungen:

$$\begin{aligned} & \int d\tau \cdot \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left(\Phi \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\Phi \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\Phi \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial z} \right) \right\} \\ &= - \int \Phi \cdot d\omega \cdot \left\{ \frac{\partial \Psi}{\partial x} \cdot \cos(x, N) + \frac{\partial \Psi}{\partial y} \cdot \cos(y, N) + \frac{\partial \Psi}{\partial z} \cdot \cos(z, N) \right\} \end{aligned}$$

Nennen wir nun dN ein unendlich kleines Stück auf der Normalen N von dem Flächenelement $d\omega$ aus gerechnet, und dx , dy , dz die Projectionen von dN auf die Coordinatenachsen, so ist:

$$\cos(x, N) = \frac{dx}{dN}; \quad \cos(y, N) = \frac{dy}{dN}; \quad \cos(z, N) = \frac{dz}{dN}$$

Betrachten wir ferner die Aenderung von Ψ , wenn wir von $d\omega$ ausgehend auf der Normalen um dN fortschreiten, so ist diese:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial N} dN = \frac{\partial \Psi}{\partial x} \cdot \frac{dx}{dN} dN + \frac{\partial \Psi}{\partial y} \cdot \frac{dy}{dN} dN + \frac{\partial \Psi}{\partial z} \cdot \frac{dz}{dN} \cdot dN$$

mithin:

$$\frac{\partial \Psi}{\partial x} \cos(x, N) + \frac{\partial \Psi}{\partial y} \cos(y, N) + \frac{\partial \Psi}{\partial z} \cos(z, N) = \frac{\partial \Psi}{\partial N}$$

und die zuletzt abgeleitete Gleichung für das Raum- und das Oberflächenintegral wird:

$$\left. \begin{aligned} \int d\tau \cdot \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left(\Phi \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\Phi \frac{\partial \Psi}{\partial y} \right) \right. \\ \left. + \frac{\partial}{\partial z} \left(\Phi \frac{\partial \Psi}{\partial z} \right) \right\} = - \int d\omega \cdot \Phi \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial N} \end{aligned} \right\} \quad (24a)$$

Auf der linken Seite der Gleichung können die Differentiationen der Producte ausgeführt werden:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left(\Phi \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\Phi \frac{\partial \Psi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\Phi \frac{\partial \Psi}{\partial z} \right) &= \frac{\partial \Phi}{\partial x} \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial x} \\ &+ \frac{\partial \Phi}{\partial y} \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial y} + \frac{\partial \Phi}{\partial z} \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial z} + \Phi \cdot \left(\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z^2} \right) \end{aligned}$$

Die Operation $\left(\frac{\partial^2 \dots}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \dots}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \dots}{\partial z^2} \right)$ bezeichnet man kurz mit $\Delta \dots$; bei Einführung dieses Zeichens wird also schliesslich:

$$\left. \begin{aligned} \int d\tau \left\{ \frac{\partial \Phi}{\partial x} \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \frac{\partial \Phi}{\partial y} \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial y} + \frac{\partial \Phi}{\partial z} \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial z} \right\} \\ + \int d\tau \Phi \cdot \Delta \Psi = - \int d\omega \cdot \Phi \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial N} \end{aligned} \right\} \quad (24b)$$

Die Gleichung (24a) oder (24b) pflegt man den GREEN'schen Satz zu nennen.

Nach Aufstellung der Gleichung (22) haben wir bereits bemerkt, daß sie nur gilt, wenn $\frac{\partial}{\partial x} (\Phi \cdot V)$ in dem ganzen betrachteten Raume endlich, oder höchstens integrirbar unendlich und stetig ist. Nach Einführung von Ψ ist dasselbe also für $\frac{\partial}{\partial x} \left(\Phi \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial x} \right)$ und die beiden analogen Differentialausdrücke nach y und z zu verlangen. Man denke sich nun, wie bei Ableitung des GREEN'schen

Satzes in der Form (24b), die Differentiationen an Φ und $\partial\psi/\partial x$ getrennt ausgeführt. Es müssen dann auch die dabei auftretenden Operationen möglich sein. Es muß also zunächst Φ endlich und stetig sein und an jeder Stelle bestimmte Differentialquotienten haben, welche ihrerseits integrierbar unendlich sein dürfen; ferner müssen die ersten Differentialquotienten $\frac{\partial\psi}{\partial x}$ u. s. f. endlich, stetig und noch einmal differenzierbar sein, damit $\Delta\psi$ einen bestimmten angebbaren Werth hat, der endlich oder höchstens wiederum integrierbar unendlich ist.

Es ist aber noch auf eine weitere bisher stillschweigend gemachte Voraussetzung aufmerksam zu machen. Nach Addition der drei Gleichungen (23 a, b, c) wurden die Werthe von Φ je für denselben Ort als gleich betrachtet, einerlei aus welcher der drei Gleichungen der Werth herrührt; dies ist z. B. vorausgesetzt, wenn in der unmittelbar aus jener Addition hervorgehenden Gleichung auf der linken Seite Φ als gemeinsamer Factor herausgezogen ist. Dasselbe ist für jeden der ersten Differentialquotienten von ψ einzeln genommen stillschweigend geschehen. Wir haben damit die Voraussetzung gemacht, daß Φ und die Differentialquotienten von ψ eindeutige Functionen der Coordinaten sind. In der Wärmelehre werden wir zwar kaum auf Fälle stoßen, in denen dies nicht erfüllt wäre. Aber in der Lehre von den elektrischen und anderen Erscheinungen kommt der Fall vor, daß die in Betracht zu ziehenden Functionen mehrdeutig sind. Das sind dann solche Fälle, in denen physikalisch eindeutige Definition nur den Differentialquotienten der vorkommenden Functionen zukommt, z. B. den Kraftcomponenten beim Potential. Die Function selbst, die durch Integration der eindeutigen Differentiale gefunden werden muß, kann sich dann vieldeutig ergeben, wie z. B. gewisse eindeutige algebraische Differentiale zu den vieldeutigen cyclometrischen Functionen als Integralen führen. In solchen Fällen wäre nicht ausgeschlossen, daß man bei den im GREEN'Schen Satz vorkommenden Integrationen ausgehend von Werthen, welche für einen Ort eines Volumenelements $d\tau$ gegeben sein mögen, zu verschiedenen Werthen der Function für ein und dasselbe Oberflächenelement $d\omega$ gelangt, je nach dem Wege, auf welchem man es erreicht, das heißt: je nachdem man zuerst die Integration nach x , oder zuerst die nach y , oder die nach z ausführt. Solche Fälle kommen allerdings in der Wärmelehre nicht in Betracht, wo (im Gegensatz zum Potential) die Temperatur immer eine eindeutige Function ist.

Schreiben wir den GREEN'schen Satz in der Form:

$$\left. \int d\tau \left\{ \frac{\partial \Phi}{\partial x} \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial x} + \frac{\partial \Phi}{\partial y} \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial y} + \frac{\partial \Phi}{\partial z} \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial z} \right\} \right\} \quad (24c)$$

$$= - \int d\tau \cdot \Phi \cdot \Delta \Psi - \int d\omega \cdot \Phi \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial N}$$

und vertauscht man die beiden Functionen Φ und Ψ mit einander, so ändert die linke Seite der vorstehenden Gleichung ihren Werth nicht, da sie symmetrisch nach ihnen ist. Also ändert auch die rechte Seite durch diese Vertauschung ihren Werth nicht, und man erhält:

$$\int d\tau \cdot \Phi \cdot \Delta \Psi + \int d\omega \cdot \Phi \cdot \frac{\partial \Psi}{\partial N} = \int d\tau \cdot \Psi \cdot \Delta \Phi + \int d\omega \cdot \Psi \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial N} \quad (25)$$

Indessen, wenn wir bisher voraussetzen mußten, daß Φ und die ersten Differentialquotienten von Ψ eindeutig, endlich und differenzirbar seien, kehrt sich mit der Vertauschung von Φ und Ψ auch diese Bedingung um, so daß für die aus (24a) durch den Tausch entstehende Gleichung zu verlangen ist, daß Ψ und die ersten Differentialquotienten von Φ in demselben Raume eindeutig, endlich und differenzirbar seien. Die aus der Combination beider Fälle folgende Gleichung (25) gilt daher nur, wenn sowohl Φ als Ψ und ihre ersten Differentialquotienten eindeutig, endlich und differenzirbar sind. Dadurch sind also diese Functionen in ihrem Wesen gewissen Einschränkungen unterworfen.

Sollten Stellen in unserem Raume vorkommen, in denen die Werthe von Φ und Ψ selbst, oder ihre ersten Differentialquotienten Sprünge machen, so kann über solche Stellen nicht ohne Weiteres hinweg integriert werden: vielmehr muß an ihnen eine Grenze für die Integration gebildet werden, und das Verhalten an einer solchen Grenze besonders untersucht werden.

§ 15. Constanz der Wärmemenge.

Aus dem GREEN'schen Satze lassen sich gewisse Eigenschaften der Temperaturverhältnisse bei der Wärmeströmung herleiten. Bei dieser Anwendung haben wir es in der Temperatur ϑ und in dem Wärmeleitungsvermögen k zu thun mit Functionen, von welchen wir in vielen Fällen annehmen können, daß sie in gegebenen Räumen, in gegebenen Körpern den für Φ und Ψ vorgeschriebenen Bedingungen genügen.

Wenn wir Zufuhr- oder Entziehungs-Punkte oder -Linien für die Wärme annehmen wollen, so würde in solchen der sonst endliche Wärmestrom sich unendlich dicht zusammendrängen; er würde auch in solchen Punkten oder den Punkten solcher Linien nach allen Seiten hin gerichtet sein; es werden in ihnen also die den Componenten des Wärmestroms proportionalen Differentialquotienten $\frac{\partial \vartheta}{\partial x}$, $\frac{\partial \vartheta}{\partial y}$, $\frac{\partial \vartheta}{\partial z}$ unendlich groß und unbestimmt werden. Solche Punkte und Linien dürfen also nicht im Innern eines Raumes liegen, auf den wir den GREEN'schen Satz mit der Temperatur und ihren Ableitungen als Φ oder Ψ anwenden wollen. Wir müssen sie viel mehr von einem solchen Raume absondern durch kleine, sie umschließende Kugeln oder Cylinder, deren Flächen dann Oberflächen des betrachteten Raumes werden, und durch die hindurch dann der Zu- und Abstrom mit endlicher Dichtigkeit und an jeder Stelle eindeutig bestimmter Richtung vor sich geht.

An den Grenzen zweier Medien von verschiedenem Leitungsvermögen k bleibt, wie wir in § 9 sahen, die Gleichung (11) gültig (wenn noch die durch (12) ausgedrückte Bedingung erfüllt ist). In den folgenden Anwendungen kommt nun k , wenn es differenziert wird, nur in derselben Verbindung wie in der linken Seite von (11) vor, für welche dann jedesmal die rechte Seite eingesetzt wird, was auch unberührt von der Discontinuität von k an solchen Grenzflächen geschehen kann. Die Unstetigkeit des nicht differenzierten k hat dann in den auftretenden Integralen nur eine Teilung des Integrationsgebietes für die Teile mit verschiedenem k zur Folge; im Uebrigen gelten die folgenden Ableitungen aber mithin ungeändert auch, wenn das System aus Körpern von verschiedenem Leitvermögen zusammengesetzt ist.

Die Differentialgleichung (11) der Wärmeleitung war:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial \vartheta}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial \vartheta}{\partial z} \right) = \varepsilon \cdot c \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial t}$$

Diese Gleichung denken wir uns mit dem Volumenelement $d\tau$ multiplicirt und über einen bestimmten begrenzten Körper oder Körpertheil integrirt. Der auf der linken Seite auftretende Ausdruck wird identisch mit der linken Seite von (24a), wenn in ihr $\Phi = k$ und $\Psi = \vartheta$ gesetzt wird. Es läßt sich also auch auf die linke Seite von (11) die durch den GREEN'schen Satz gegebene Umformung

in ein Integral über die Oberfläche des betrachteten Körpers anwenden, und wir erhalten:

$$-\int d\omega \cdot k \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial N} = \int d\tau \cdot \varepsilon \cdot c \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \quad (26)$$

Nach den Erörterungen, welche den Gleichungen (10) zu Grunde liegen, hat die Wärmeströmung senkrecht durch $d\omega$ nach dem Innern des Körpers hin den Wert:

$$q_N = -k \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial N}$$

Dies mit $d\omega$ multiplicirt ist also die durch $d\omega$ in der Zeiteinheit eintretende Wärmemenge, und das auf der linken Seite von (26) stehende Integral bedeutet die gesammte durch die Oberfläche des betrachteten Körpers von außen her eintretende Wärmemenge (bezogen auf die Zeiteinheit). Auf der rechten Seite ist $\varepsilon \cdot d\tau$ die Masse des Volumenelementes und diese multiplicirt mit $c \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial t}$ ist die zur Erwärmung des Massenelementes in der Zeiteinheit gebrauchte Wärmemenge; das Integral ist also die Zunahme des Gesamtwärmeinhalts des Körpers, ebenfalls bezogen auf die Zeiteinheit. Gleichung (26) spricht mithin den Satz aus, daß Vermehrung der in einem Körper oder Körpertheile enthaltenen Wärmemenge nur dadurch stattfinden kann, daß solche durch die ihn begrenzende Oberfläche eintritt. Das ist uns nichts Neues; aber daß wir es als Folgerung finden, bestätigt uns die Richtigkeit unserer Voraussetzungen, nämlich der Betrachtungen über die Wärmeströmung durch einzelne Flächenelemente und durch Volumenelemente im Innern einer Substanz, von welchen ausgehend wir das in Gleichung (11) aufgestellte Gesetz der Wärmeleitung gewonnen haben.

§ 16. Satz von der Ausgleichung der Unterschiede.

Eine zweite Anwendung des GREEN'schen Satzes wird uns zu einem weiteren allgemeinen Gesetze führen. In der Gleichung (24a) nehmen wir die Function $\Phi = k \frac{\partial \vartheta}{\partial t}$ und $\Psi = \vartheta$; dann lautet sie:

$$\begin{aligned} \int d\tau \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial z} \right) \right\} \\ = - \int d\omega \cdot k \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial N} \end{aligned}$$

Hieraus folgt:

$$\begin{aligned} & \int d\tau \cdot k \left\{ \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \cdot \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x \partial t} + \frac{\partial \vartheta}{\partial y} \cdot \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y \partial t} + \frac{\partial \vartheta}{\partial z} \cdot \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial z \partial t} \right\} \\ &= - \int d\tau \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial \vartheta}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial \vartheta}{\partial z} \right) \right\} \\ & \quad - \int d\omega \cdot k \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial N} \end{aligned}$$

Auf der linken Seite ist zunächst die Klammer gleich:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \left\{ \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial z} \right)^2 \right\}$$

da k zwar an verschiedenen Stellen des Raumes verschiedene Werthe haben kann, an jeder einzelnen Stelle aber einen constanten Werth haben soll, von der Zeit t also unabhängig ist, darf dann weiter die Differentiation nach t auf der linken Seite vor das Integralzeichen genommen werden. In dem ersten Integral auf der rechten Seite wird die geschweifte Klammer wieder gleich $\varepsilon \cdot c \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial t}$; und es wird also:

$$\left. \begin{aligned} & \frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \int d\tau \cdot k \left\{ \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial z} \right)^2 \right\} \\ &= - \int d\tau \cdot \varepsilon \cdot c \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial t} \right)^2 - \int d\omega \cdot k \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial N} \end{aligned} \right\} \quad (27)$$

Wir nehmen nun an, daß wir einmal einen Körper haben, für dessen ganze Oberfläche $\frac{\partial \vartheta}{\partial N} = 0$ ist, oder kein Temperaturabfall gegen den Rand hin stattfindet; dies bedeutet, wie wir wissen, daß an der ganzen Oberfläche $q_n = 0$ ist, oder nirgends Wärme aus ihr austritt oder durch sie zufließt. Dann verschwindet das zweite Integral auf der rechten Seite, und es bleibt:

$$\left. \begin{aligned} & \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \int d\tau \cdot k \cdot \left\{ \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial z} \right)^2 \right\} \\ &= - \int d\tau \cdot \varepsilon \cdot c \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial t} \right)^2 \end{aligned} \right\} \quad (28)$$

In dem rechts noch übrig bleibenden Integral sind ε , c und $\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial t} \right)^2$ nothwendig positiv; also wird die ganze rechte Seite negativ. Der

Differentialquotient des auf der linken Seite stehenden Integrals nach der Zeit muß im betrachteten Falle negativ sein; auch auf der linken Seite stehen unter dem Integralzeichen lauter positive Größen; mithin muß der absolute Werth des Integrals fortwährend abnehmen. In Folge dessen kann nun zwar an einzelnen Stellen vorübergehend die Größe $\left\{ \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial z} \right)^2 \right\}$ zunehmen; das Integral aber muß abnehmen. Dessen Bedeutung läßt sich folgendermaßen veranschaulichen. Wenn die Richtung des resultirenden Wärmestroms wie früher mit r bezeichnet wird, folgt aus $q_x^2 + q_y^2 + q_z^2 = q_r^2$ auch:

$$\left\{ \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial z} \right)^2 \right\} = \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial r} \right)^2$$

$\partial \vartheta / \partial r$ kann „Temperaturgradient“ in Richtung des resultirenden Wärmestroms genannt werden. Wenn k als constant angesehen und vor das Integrationszeichen genommen würde, und wenn die ganze Gleichung durch das constante Volumen $\int d\tau$ des betrachteten Körpers dividirt wird, würde auf der linken Seite auftreten:

$$\int d\tau \left\{ \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial z} \right)^2 \right\} / \int d\tau$$

oder der Mittelwerth des Quadrates des obigen Temperaturgradienten für den ganzen Körper. Dieser Werth, oder allgemeiner das Integral auf der linken Seite von Gleichung (28) nimmt also fortschreitend ab, wenn die einmal in dem Körper vorhandene, anfangs beliebig unregelmäßig in seinem Innern vertheilte Wärmemenge in ihm eingeschlossen bleibt und auch keine neue zugeführt wird. Dabei können, wie wir allgemein sahen, verschiedene Stellen verschiedenes Leitungsvermögen haben. Im Ganzen werden die ursprünglich vorhandenen örtlichen Unterschiede der Temperatur kleiner und kleiner, so daß die Temperatur sich immer mehr ausgleicht, und schließlich überhaupt keine Temperaturänderungen mehr vorhanden sein werden. Dieser Ausgleich ist ein charakteristisches Zeichen der Wärmebewegung, wie wir zunächst für die Leitung erkennen.

Ein analoges Resultat können wir weiter auch ableiten, wenn der Körper Wärme abgibt bezw. aufnimmt durch Strahlung seiner Grenzflächen gegen umgebende Hüllen von einer Temperatur ϑ_a , die niedriger bezw. höher ist als diejenige $\bar{\vartheta}$, welche an der Stelle des Oberflächenelementes $d\omega$ herrscht. Für solche Fälle gilt die

Grenzbedingung (13), oder wenn ϑ_a als Nullpunkt gewählt wird (13 a):

$$k \frac{\partial \vartheta}{\partial N} = h \cdot \bar{\vartheta}$$

Dies wäre alsdann in das letzte Integral von (27) einzusetzen; der Strich über ϑ kann dabei weggelassen werden, da es selbstverständlich ist, daß in dem Integral der Werth von ϑ für die Stelle von $d\omega$ zu nehmen ist. Es wird mithin:

$$\int d\omega \cdot k \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial N} = \int d\omega \cdot h \cdot \vartheta \frac{\partial \vartheta}{\partial t} = \int d\omega \cdot \frac{h}{2} \frac{\partial}{\partial t} (\vartheta^2)$$

und da h sich zwar von Stelle zu Stelle ändern kann, aber nicht an derselben Stelle mit der Zeit ändern soll, darf die Differentiation nach t vor das Integralzeichen gesetzt werden. Aus (27) wird demnach in diesem Falle:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial}{\partial t} \left[\int d\tau \cdot k \left\{ \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial z} \right)^2 \right\} + \int d\omega \cdot h \cdot \vartheta^2 \right] \\ = - \int d\tau \cdot \varepsilon \cdot c \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial t} \right)^2 \end{aligned} \right\} \quad (29)$$

Die rechte Seite ist, wie wir schon gesehen haben, negativ. Also nimmt die links in die eckige Klammer eingeschlossene GröÙe fort-dauernd ab. Diese ist die Summe von lediglich positiven GröÙsen; sie umfaßt jetzt — multiplicirt mit positiven constanten Factoren — die Quadrate sämmtlicher Temperaturverschiedenheiten im Innern und die Quadrate der Temperaturverschiedenheiten der Oberfläche gegen die als Nullpunkt gewählte constante Temperatur der äußeren Umgebung. In Uebereinstimmung mit der Erfahrung ergibt sich also, daß auch hier eine Ruhe und ein Endzustand immer nur in dem Sinne eintreten kann, daß die Temperaturunterschiede zwischen verschiedenen Theilen des eingeschlossenen Systems durch Leitung und auch zwischen ihm und seiner Umgebung durch Einstrahlung oder Ausstrahlung immer mehr verschwinden, vorausgesetzt, daß natürlich die äußere bestrahlte oder strahlende Hülle ihre Temperatur unverändert beibehält.

§ 17. Eindeutigkeit der Lösungen.

Die vorhin gewonnene Gleichung (27) kann man noch weiter benutzen um zu untersuchen, ob die Wärmebewegung in einem gegebenen leitenden System eindeutig bestimmt ist durch die

Differentialgleichung (11), dem gegebenen Anfangszustand, und die gegebenen Grenzbedingungen gemäß (13), (13 a), (14) oder indem die Temperaturen an der Oberfläche gegeben sind. — Es seien fürs Erste gegeben die Wärmeabflüsse und -Zuflüsse an den körperlichen Grenzen wie in Gleichung (14). Angenommen, für diese und für den gegebenen Anfangszustand hätten wir zwei Lösungen ϑ' und ϑ'' der Differentialgleichung (11). Dann wissen wir zunächst, daß auch $(\vartheta' - \vartheta'')$ eine Lösung von (11) ist. Da ferner beide dasselbe (14) befriedigen, ist

$$k \frac{\partial \vartheta'}{\partial N} = \varphi(x, y, z, t) \quad \text{und} \quad k \frac{\partial \vartheta''}{\partial N} = \varphi(x, y, z, t)$$

also:

$$k \frac{\partial (\vartheta' - \vartheta'')}{\partial N} = 0$$

Das heißt: $\vartheta = (\vartheta' - \vartheta'')$ würde dem Falle $\varphi = 0$ entsprechen, daß nämlich keinerlei Abgabe oder Zufuhr von Wärme durch die Oberfläche stattfindet. Da ferner ϑ' und ϑ'' beide für denselben Anfangszustand gelten sollen, sind zur Anfangszeit $\vartheta' = \vartheta''$ und also

$$\vartheta = (\vartheta' - \vartheta'') = 0 \quad \text{für } t = 0$$

und zwar für alle Punkte des betrachteten Körpers. Wir wollen nun die Gleichung (27) anwenden auf dies $\vartheta = (\vartheta' - \vartheta'')$. Dann verschwindet das letzte Integral auf der rechten Seite wegen $\partial \vartheta / \partial N = 0$, es resultirt die Gleichung (28), und es muß, wie früher gezeigt, das links stehende Integral

$$\int d\tau \cdot k \left\{ \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial z} \right)^2 \right\}$$

fortschreitend abnehmen, wenn es sich überhaupt verändert. Nun ist $\vartheta = (\vartheta' - \vartheta'')$ für $t = 0$ im ganzen betrachteten Körper überall gleich Null, also auch seine Differentialquotienten nach den Coordinaten, und es verschwindet auch das vorstehende Integral zur Zeit $t = 0$.

Das Integral ist eine Summe von Quadraten, multiplicirt mit den ihrem Wesen nach positiven Factoren k und $d\tau$; es kann also überhaupt nur positiv oder gleich Null sein, niemals aber negativ. Zur Zeit $t = 0$ ist es gleich Null und kann, wenn es sich überhaupt verändert, nur kleiner werden; daraus folgt, daß das Integral immer gleich Null bleibt. Es muß also auch das allein noch auf der rechten Seite von (28) übrig gebliebene $\int d\tau \cdot \varepsilon \cdot c \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial t} \right)^2$ dauernd

gleich Null sein, und da auch dieses die Summe von Quadraten $\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial t}\right)^2$ mit den positiven Factoren $\varepsilon \cdot c \cdot d\tau$ ist, welche letztere selbst von Null verschieden sind, folgt, daß $\frac{\partial \vartheta}{\partial t}$ für alle Volumenelemente $d\tau$ immer gleich Null sein muß. $\vartheta = (\vartheta' - \vartheta'')$ behält also seinen Werth bei, und da es zur Anfangszeit verschwindet, verschwindet es immer und an allen Stellen. Stets und überall ist also $\vartheta'' = \vartheta'$, oder diese beiden Lösungen sind identisch. Es ist also keine zweite Lösung ϑ'' möglich, welche von der ersten ϑ' verschieden wäre. Durch den Anfangszustand der Temperatur im ganzen Leitersystem und die Ein- bzw. Ausströmung der Wärme für die Oberfläche ist also der ganze Ablauf der Leitung vollständig eindeutig bestimmt.

Ganz analog wird der Beweis der Eindeutigkeit für den Fall, daß die Temperatur an der Oberfläche vorgeschriebene Werthe haben soll, entweder constante, oder nach Ort und Zeit in gegebener Weise veränderliche. Es mögen ϑ' und ϑ'' wieder zwei Lösungen der Differentialgleichung (11), dieser Grenzbedingungen und eines gegebenen Anfangszustandes sein. Dann ist $\vartheta = \vartheta' - \vartheta''$ eine Lösung der Differentialgleichung für den Fall, daß an der Oberfläche überall dauernd $\vartheta = 0$ sein solle, da ja ϑ' und ϑ'' beide an der Oberfläche denselben gegebenen Functionen gleich sein müssen.

Dann ist für dieses ϑ auch an der ganzen Oberfläche stets $\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = 0$, und bei Anwendung von (27) auf dieses $\vartheta = (\vartheta' - \vartheta'')$ verschwindet nun das zweite Integral auf der rechten Seite aus diesem Grunde. Es resultirt wieder (28), und die weiteren Schlußfolgerungen bleiben wie sie waren.

Ein dritter Fall wäre, daß für die Oberfläche Strahlung gegen eine äußere Umgebung von bestimmter Temperatur ϑ_a gegeben ist, so daß die Grenzgleichung (13) gilt. Wir nehmen wieder an, wir hätten zwei Lösungen ϑ' und ϑ'' gefunden, welche beide demselben Anfangszustand und denselben Grenzbedingungen genügen, so daß also:

$$k \frac{\partial \vartheta'}{\partial N} = h(\bar{\vartheta}' - \vartheta_a) \quad \text{und} \quad k \frac{\partial \vartheta''}{\partial N} = h(\bar{\vartheta}'' - \vartheta_a)$$

Dann ist ¹⁾

$$k \frac{\partial (\vartheta' - \vartheta'')}{\partial N} = h \cdot (\bar{\vartheta}' - \bar{\vartheta}'')$$

¹⁾ Dabei kann auch ϑ_a für die Umgebung an verschiedenen Stellen der Oberfläche verschiedene Werthe haben; z. B. kann die eine Seite einer unend-

und es wäre $\vartheta = (\vartheta' - \vartheta'')$ eine Lösung für den Anfangszustand: $\vartheta = 0$ zur Zeit $t = 0$ an allen Stellen; und für Ausstrahlung der Oberfläche gemäß der Gleichung:

$$k \frac{\partial \vartheta}{\partial N} = h \cdot \vartheta$$

also entsprechend dem Falle der Ausstrahlung gegen Umgebung von der überall gleichen Temperatur Null.

Diese Gleichung ist auch die der Herleitung von (29) zu Grunde liegende Voraussetzung; letztere kann also auf unser jetziges ϑ angewendet werden. Es ergeben sich weiter die analogen Schlüsse wie vorhin; die in die eckige Klammer eingeschlossene Größe auf der linken Seite von (29) kann, wenn sie sich überhaupt verändert, nur abnehmen; zur Zeit $t = 0$ ist ϑ überall gleich Null; mithin verschwindet die eckige Klammer zur Zeit $t = 0$, und also auch immer. Folglich wird auch wie vorhin die rechte Seite gleich Null, und es muß $\partial \vartheta / \partial t$ für alle $d\tau$ verschwinden. Also bleibt ϑ überall und stets gleich Null, oder die beiden Lösungen ϑ' und ϑ'' können sich nicht von einander unterscheiden.¹⁾

Dasselbe Resultat gilt schliesslich, wenn für einzelne Stellen der Oberfläche die Wärmezufuhr oder -abfuhr, für einzelne die Temperatur, für andere Stellen Strahlung gegeben ist. In Gleichung (27) verschwinden dann für $\vartheta = (\vartheta' - \vartheta'')$ diejenigen Theile des rechtsstehenden Oberflächenintegrals, welche sich auf die Stellen mit gegebenem Wärmezufuß oder mit gegebener Temperatur beziehen; die anderen Stellen, an welchen Strahlung nach außen stattfindet, treten in das Oberflächenintegral der linken Seite von (29) ein, so daß an unseren Schlüssen nichts geändert wird.

Diese eindeutige Bestimmtheit ist sehr wichtig. Ich habe schon früher darauf aufmerksam gemacht, daß für gegebene Grenz-

lichen Platte von einer Umgebung höherer Temperatur bestrahlt werden; die andere Seite gegen Umgebung von niedrigerer Temperatur ausstrahlen.

A. d. H.

¹⁾ In diesem Falle läßt sich auch folgendermaßen schließen. Nachdem man erkannt hat, daß die eckige Klammer auf der linken Seite von (29) immer gleich Null ist, sieht man, daß also

$$\text{immer } \frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \frac{\partial \vartheta}{\partial y} = \frac{\partial \vartheta}{\partial z} = 0 \text{ für alle } d\tau,$$

$$\vartheta = 0 \text{ für alle } d\omega.$$

Aus Letzterem combinirt mit Ersterem folgt, daß überall immer $\vartheta = 0$ ist.

A. d. H.

bedingungen, aber unbestimmten Anfangszustand im Allgemeinen unendlich viele Lösungen möglich sind, welche verschiedenen Anfangszuständen entsprechen würden. Wenn wir verschiedene solche particuläre Integrale gefunden haben, müssen wir diese so zu einem allgemeineren Integral zusammensetzen suchen (bei nicht homogenen Grenzbedingungen in der auf Seite 44 aus einander gesetzten Weise), daß wir letzteres auch noch jedem gegebenen Anfangszustand anpassen können. Wenn das gelungen ist, so wissen wir nach dem Vorigen: es giebt nothwendig nur dieses einzige Integral, welches im vorliegenden Falle den Gang der Temperatur darstellt. Dadurch ist also dieses künftig anzuwendende Verfahren gerechtfertigt, durch welches wir zu Lösungen für gegebenen Anfangszustand und gegebene Grenzbedingungen gelangen können.

§ 18. Besondere Form der Sätze für stationäre Strömungen.

Nun will ich noch einige Sätze hinzufügen, die sich auf stationäre Strömungen beziehen. Wenn bei irgend einem leitenden System die Einströmung der Wärme an den einen Stellen, die Auströmung an anderen gleichmäfsig eine genügende Zeit hindurch unterhalten wird, so tritt ein „stationärer“ Zustand ein, bei welchem zwar die verschiedenen Punkte des Körpers verschiedene Temperatur haben, die Temperatur an jedem Punkt aber dauernd dieselbe bleibt. In solchen Fällen ist also ϑ nur Function der Coordinaten, nicht auch der Zeit. Es wird dann $\partial \vartheta / \partial t = 0$; $\partial \vartheta / \partial x$, $\partial \vartheta / \partial y$, $\partial \vartheta / \partial z$ werden ebenfalls von der Zeit unabhängig, so daß in Gleichung (27) von vornherein alle Glieder einzeln verschwinden und Nichts aus ihr gefolgert werden kann. Es bleibt aber zunächst der allgemeine Satz, der sich auf Ein- und Austritt der Wärmemengen durch die Oberfläche bezieht und durch die Gleichung (26) ausgedrückt wurde. Wird in ihr $\partial \vartheta / \partial t = 0$, so bleibt

$$\int d\omega \cdot k \frac{\partial \vartheta}{\partial N} = 0 \tag{30}$$

oder in Worten: bei einer stationären Wärmeströmung muß die (algebraische) Gesamtsumme der durch die Oberfläche einfließenden Wärme gleich Null sein, oder es muß fortdauernd ebenso viel Wärme einströmen als abströmt.

Auch die Eindeutigkeit der Lösung bei gegebenem Zu- und Abfluß läßt sich zeigen, und zwar einfacher als sie sich im allgemeinen Falle durch die jetzt versagende Gleichung (27) beweisen

lief. Wenn wir nämlich im GREEN'schen Satz in der Form von Gleichung (24a) einsetzen:

$$\Phi = k \cdot \vartheta \quad \text{und} \quad \Psi = \vartheta$$

so wird:

$$\begin{aligned} \int d\tau \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left(k \vartheta \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \vartheta \frac{\partial \vartheta}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \vartheta \frac{\partial \vartheta}{\partial z} \right) \right\} \\ = - \int d\omega \cdot k \vartheta \frac{\partial \vartheta}{\partial N} \end{aligned}$$

und wenn die Differentiationen der Producte auf der linken Seite zum Theil ausgeführt werden:

$$\begin{aligned} \int d\tau \cdot k \left\{ \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial z} \right)^2 \right\} \\ = - \int d\tau \cdot \vartheta \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial \vartheta}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial \vartheta}{\partial z} \right) \right\} \\ - \int d\omega \cdot k \cdot \vartheta \frac{\partial \vartheta}{\partial N} \end{aligned}$$

Die geschweifte Klammer in dem ersten Integral der rechten Seite ist wieder nach (11) gleich $c \cdot \varepsilon \cdot \partial \vartheta / \partial t$, und wir erhalten zunächst allgemein:

$$\begin{aligned} \int d\tau \cdot k \left\{ \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial z} \right)^2 \right\} \\ = - \int d\tau \cdot \vartheta \cdot c \cdot \varepsilon \frac{\partial \vartheta}{\partial t} - \int d\omega \cdot k \vartheta \frac{\partial \vartheta}{\partial N} \end{aligned}$$

Bei stationärer Strömung wird aber $\partial \vartheta / \partial t$ gleich Null, und es bleibt nur:

$$\int d\tau \cdot k \left\{ \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial z} \right)^2 \right\} = - \int d\omega \cdot k \vartheta \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial N} \quad (31)$$

Sind nun die zu- und abgeführten Wärmemengen gegeben wie in Gleichung (14), und sind ϑ' und ϑ'' zwei Lösungen, so ist wieder

$$k \frac{\partial \vartheta'}{\partial N} = \varphi \quad \text{und auch} \quad k \frac{\partial \vartheta''}{\partial N} = \varphi$$

Nehmen wir analog § 17 ϑ in (31) gleich $\vartheta' - \vartheta''$, so entspricht dieses ϑ der Grenzbedingung:

$$k \frac{\partial \vartheta}{\partial N} = 0$$

und es muß mit der rechten Seite von (31) auch die linke verschwinden. Sie kann dies als Summe von lauter Quadraten multiplicirt mit wesentlich positiven Factoren nur, indem die $\frac{\partial \vartheta}{\partial x}, \frac{\partial \vartheta}{\partial y}, \frac{\partial \vartheta}{\partial z}$ einzeln für alle $d\tau$ verschwinden, d. h. ϑ muß im ganzen Körper denselben Werth haben, oder die beiden Lösungen ϑ' und ϑ'' können sich nur um eine Constante unterscheiden. Die Temperaturvertheilung ist also bestimmt bis auf eine willkürliche Constante, deren Hinzutritt als Summand in der That nichts ändert an der Störung, die nur von den Differentialquotienten der Temperatur abhängt. Werthe der letzteren selbst, wie sie in den früheren Problemen durch den gegebenen Anfangszustand bestimmt waren, sind für die stationäre Strömung bei vorgeschriebenem Zu- und Abflufs zunächst nicht gegeben. Ist aber noch der Werth der Temperatur für einen einzigen Punkt des Körpers festgegeben, so muß für diesen Punkt, und damit auch für alle anderen, die Constante verschwinden, um welche sich die beiden Lösungen ϑ' und ϑ'' unterscheiden können. Dann giebt es keine zwei verschiedenen Lösungen für die stationäre Strömung im Innern des Leiters.

Dasselbe gilt auch, wenn zweitens die Temperatur an der Oberfläche gegeben ist, bei einem stationären Zustande als Function der Coordinaten allein. Wenn dann ϑ' und ϑ'' zwei Lösungen sind, die beide an der Oberfläche dieser gegebenen Function der Coordinaten gleich sind, ist $\vartheta = \vartheta' - \vartheta''$ an der ganzen Oberfläche gleich Null, und die rechte Seite von (31) verschwindet aus diesem Grunde. Es folgt dann, wie soeben zunächst, daß ϑ' und ϑ'' sich nur durch eine Constante unterscheiden können; dann aber, da sie an der Oberfläche gleich sein müssen, daß diese Constante verschwindet, daß also die Lösung völlig bestimmt ist.

Ebenso verhält es sich auch, wenn drittens bei stationärer Strömung die Wärmezufuhr oder -Abgabe durch Ein- oder Ausstrahlung geschieht. Für zwei Lösungen ϑ' und ϑ'' wäre dann nach (13):

$$k \frac{\partial \vartheta'}{\partial N} = h \cdot (\bar{\vartheta}' - \vartheta_a) \quad \text{und} \quad k \frac{\partial \vartheta''}{\partial N} = h (\bar{\vartheta}'' - \vartheta_a)^1)$$

¹⁾ Vergl. die Anmerkung auf Seite 59. Wenn ein stationärer Wärmestrom nur durch Ein- und Ausstrahlung erhalten werden soll, muß sogar ϑ_a für die Umgebung an verschiedenen Theilen der Oberfläche des betrachteten Körpers verschiedene Werthe haben, wie in dem an jener Stelle angeführten Beispiele.

und für $\vartheta = \vartheta' - \vartheta''$ also (wie Gleichung 13a):

$$k \frac{\partial \vartheta}{\partial N} = h \cdot \bar{\vartheta}$$

Dies in die rechte Seite von (31) eingeführt, giebt [ähnlich wie bei (29)]:

$$\int d\tau \cdot k \left\{ \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial z} \right)^2 \right\} + \int d\omega \cdot h \cdot \vartheta^2 = 0 \quad (32)$$

Auch hier haben wir die Summe von Quadraten multiplicirt mit positiven Factoren. Es müssen daher $\frac{\partial \vartheta}{\partial x}$, $\frac{\partial \vartheta}{\partial y}$, $\frac{\partial \vartheta}{\partial z}$ und jetzt auch ϑ selbst für alle $d\tau$ verschwinden; es ist also an allen Orten $\vartheta' = \vartheta''$. Hier ist aber auch wieder durch die Strahlung eine Bedingung für Temperaturen selbst hinzugetreten, nämlich durch die gegebenen ϑ_a , so daß auch hier keine additive Constante willkürlich bleibt.

Ist endlich für einige Stellen der Oberfläche die zugeführte Wärmemenge oder die Temperatur gegeben, für andere Stellen Strahlung, so verschwindet für die Differenz $\vartheta = (\vartheta' - \vartheta'')$ zweier Lösungen der von dem gegebenen Zufufs oder den gegebenen Temperaturen herrührende Theil der rechten Seite von (31); der Theil der Oberfläche mit Strahlung giebt einen Beitrag, der als das zweite Integral in (32) auftritt, aus welcher Gleichung dann derselbe Beweis der Eindeutigkeit der Lösung hervorgeht.

Viertes Kapitel.

§ 19. Stationäre Strömungen in unbegrenzten Körpern.¹⁾

Die in den vorigen Kapiteln abgeleiteten allgemeinen Eigenschaften der Wärmeleitung werden uns näher vor Augen treten, wenn wir jetzt zur Betrachtung bestimmter Einzelfälle übergehen.

Das allgemeine Gesetz der Leitung, die Differentialgleichung (11), vereinfacht sich, wenn wir k nicht nur wie bisher als von der Zeit, sondern auch als von den Coordinaten unabhängig annehmen, und wenn wir, wie auf Seite 50, das Operationszeichen Δ einführen; es wird dann:

$$k \cdot \Delta \vartheta = c \cdot \varepsilon \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \quad (33)$$

¹⁾ Nach dem Notizbuch ausgearbeitet.

Zunächst wollen wir die betrachteten homogenen Körper von vornherein als unbegrenzt ansehen, und bei jeder einzelnen Lösung von (33), die wir finden, nachträglich zusehen, welche Flächen wir uns für die Ein- bzw. Ausströmung der Wärme den Körper begrenzend denken können oder müssen. Und zwar wollen wir dieses Verfahren einschlagen bei Fällen von stationären Wärmeströmungen, bei welchen also die Temperatur nur Function der Coordinaten, nicht der Zeit ist. Es wird dann $\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = 0$ und aus (33) wird einfach

$$\Delta \vartheta = 0 \quad (34)$$

Die Functionen, welche dieser Gleichung genügen, geben Scharen von isothermen Flächen; die einer Reihe von bestimmten Temperaturen entsprechenden Isothermen-Flächen behalten ihre Lage bei den stationären Strömungen dauernd bei. Bei jeder Lösung von (34), die wir finden, können zunächst etwa irgend zwei isotherme Flächen als Oberfläche eines zwischen ihnen liegenden Körpers gedacht werden, für welchen vorgeschrieben ist, daß die eine Oberfläche auf der constanten höheren Temperatur erhalten wird und Einströmungsfläche ist, während die andere beständig auf der niedrigeren Temperatur erhalten wird und Ausströmungsfläche ist.

Eine erste Gruppe von Functionen, welche der Differentialgleichung (34) genügen, sind alle linearen Functionen der Coordinaten, da deren zweite Ableitungen einzeln verschwinden. Nimmt man an, daß ϑ nur Function einer Coordinate, etwa von x , sei, so wird aus (34) einfach $\frac{d^2 \vartheta}{dx^2} = 0$, woraus durch zweimalige Integration:

$$\vartheta = Ax + B \quad (35)$$

Dies bedeutet, daß die isothermen Flächen Ebenen sind senkrecht auf der x -Axe; daß die Temperatur (bei positivem A) von größeren zu kleineren x -Werthen fällt; daß der Temperaturabfall oder der Werth von $(d\vartheta/dx)$ überall derselbe ist; daß also auch die Dichtigkeit des überall parallel zur x -Axe gerichteten Wärmestroms allenthalben dieselbe Gröfse hat: ein Fall, wie er z. B. bei der anschaulichen Interpretation der Bedeutung des Wärmeleitungsvermögens k auf Seite 30 angenommen wurde. Dabei gilt nun, wie man nachträglich sieht, die Lösung (35) auch für den Fall, daß man nicht einen unendlichen Körper hat, sondern einen cylindrischen von beliebiger Querschnittsform, dessen Mantelfläche parallel der x -Axe ist, und umgeben von wärmeundurchlässigem Material; denn (35)

erfüllt ja die Bedingung, daß durch eine solche Grenzfläche keine Wärme hindurchtritt, vielmehr die Wärmeströmung an ihr überall längs derselben verläuft. Der Cylinder kann ferner begrenzt sein von zwei senkrechten Endebenen als isothermen Flächen, deren eine die Zufuhr- die andere die Ableitungsfläche der Wärme bildet. Die willkürlichen Constanten A und B der Gleichung (35) sind dann etwa durch die gegebenen Temperaturen der beiden Endebenen bestimmt, deren eine z. B. beständig auf 100° , die andere auf 0° erhalten wird.

Verläuft der Wärmestrom in einer zu den Coordinatenaxen schrägen Richtung, so ist die allgemeinste Form des dem Wesen nach gleichen Falles

$$\vartheta = Ax + By + Cz + D$$

Andere Lösungen von (34) sind die Ausdrücke $(x^2 - y^2)$, $(y^2 - x^2)$, $(x^2 - x^2)$, wie man sogleich erkennt. Von ihnen bedeutet z. B.

$$\vartheta = x^2 - y^2$$

wie aus der Vergegenwärtigung der isothermen Flächen hervorgeht, eine Strömung die überall parallel der x - y -Ebene verläuft, von positiv und negativ unendlichen Werthen des x ausgeht und nach solchen des y hingeeht. Das ließe sich beispielshalber wirklichen bei einer sehr großen quadratischen Säule, bei welcher das eine Paar gegenüberliegender Flächen auf einer höheren, das andere Paar auf einer niedrigeren Temperatur erhalten wird; wenn man die Schnittlinie der Diagonalfächen der Säule als x -Axe wählt, so entspricht die Temperaturvertheilung in ihrer Nähe dem obigen ϑ , oder vielmehr allgemeiner dem Ausdrucke:

$$\vartheta = A(x^2 - y^2) + B$$

Durch bloße Drehung der xy -Axen um 45° findet man aus der Lösung $(x^2 - y^2)$ als andere Form derselben, daß auch $\vartheta = xy$, und ebenso yx und xx die Gleichung (34) befriedigen.¹⁾

Von besonderem Interesse ist der Fall, daß ϑ nur Function ist des Abstandes ρ von einer gegebenen Geraden, etwa der x -Axe. Die zu ihr coaxialen Kreis-Cylinder sind dann Isothermen; die

¹⁾ Die aus den Isothermen $\vartheta = A(x^2 - y^2) + B$ durch Drehung um 45° hervorgehende congruente Hyperbelschaar giebt die zu ihnen gehörigen Stromlinien an. Zu letzteren gehören auch die Coordinatenaxen selbst. In diesen kann die Platte daher zerschnitten gedacht werden; die Strömung läuft die rechtwinkligen Ecken aus, die dann Begrenzung je eines der Plattenstücke bilden. A. d. H.

Wärmeströmung geschieht radial; und zwar, wenn die inneren Cylinderflächen der höheren Temperatur entsprechen, von innen nach außen. Die Stromlinien verlaufen alle in Ebenen senkrecht zur x -Axe; durch diese Ebenen tritt also keine Wärme hindurch; jede solche Ebene kann daher als Begrenzung gegen einen Nichtleiter der Wärme gewählt werden; nimmt man zwei solche Ebenen zu Grenzflächen, so hat man das dem obigen analoge Problem für eine zunächst in zwei Dimensionen unendliche Platte: von der x -Axe ausgehende radiale Strömung. Die partielle Differentialgleichung (34) muß in unserem Falle in eine totale für $\vartheta = f(\rho)$ übergehen, wo

$$\rho^2 = x^2 + y^2 \quad \text{woraus} \quad \rho \frac{\partial \rho}{\partial x} = x \quad \text{und} \quad \rho \frac{\partial \rho}{\partial y} = y \quad \text{folgt.}$$

Es wird dann

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \frac{d \vartheta}{d \rho} \cdot \frac{\partial \rho}{\partial x} = \frac{d \vartheta}{d \rho} \cdot \frac{x}{\rho}$$

$$\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} = \frac{d^2 \vartheta}{d \rho^2} \cdot \frac{x^2}{\rho^2} + \frac{d \vartheta}{d \rho} \cdot \frac{1}{\rho} - \frac{d \vartheta}{d \rho} \cdot \frac{x^2}{\rho^3}$$

und ebenso:

$$\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial y^2} = \frac{d^2 \vartheta}{d \rho^2} \cdot \frac{y^2}{\rho^2} + \frac{d \vartheta}{d \rho} \cdot \frac{1}{\rho} - \frac{d \vartheta}{d \rho} \cdot \frac{y^2}{\rho^3}$$

$$\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} = 0.$$

Also:

$$\begin{aligned} \Delta \vartheta &= \frac{d^2 \vartheta}{d \rho^2} + \frac{2}{\rho} \cdot \frac{d \vartheta}{d \rho} - \frac{d \vartheta}{d \rho} \cdot \frac{1}{\rho} = \frac{d^2 \vartheta}{d \rho^2} + \frac{1}{\rho} \cdot \frac{d \vartheta}{d \rho} \\ &= \frac{1}{\rho} \left(\rho \frac{d^2 \vartheta}{d \rho^2} + \frac{d \vartheta}{d \rho} \right) = \frac{1}{\rho} \frac{d}{d \rho} \left(\rho \frac{d \vartheta}{d \rho} \right) \end{aligned}$$

und an Stelle von (34) tritt also in diesem Falle

$$\frac{d}{d \rho} \left(\rho \frac{d \vartheta}{d \rho} \right) = 0 \quad (36)$$

woraus durch Integration:

$$\rho \frac{d \vartheta}{d \rho} = -A$$

$$\frac{d \vartheta}{d \rho} = -\frac{A}{\rho} \quad (36a)$$

$$\vartheta = C - A \log \rho \quad (36b)$$

A und C sind willkürliche Constanten. Wenn die Strömung von innen nach außen gerichtet sein soll, muß A positiv sein. Durch A ist, wie aus (36a) ersichtlich, der Werth von $d\vartheta/dr$, also des Temperaturgefälles und damit derjenige der Stromdichtigkeit bestimmt. In der x -Axe, also für $\rho = 0$, wird die Richtung des Wärmestroms („radial“) unbestimmt, seine Dichtigkeit unendlich groß. Der Wärmestrom würde aus der x -Axe nach allen Richtungen hin herausdringen. Das ist physikalisch unmöglich; wir denken uns daher aus dem Körper einen (kleinen) Kreiscylinder um die x -Axe ausgespart; dann geschieht die Wärmezufuhr aus dem Innern dieses Hohlzylinders her, etwa indem seine Wände auf constanter erhöhter Temperatur erhalten werden, oder indem sich in seinem Innern ein galvanisch geglühter Draht befindet. Ist im letzteren Falle die pro Secunde erzeugte Wärmemenge bekannt, so ist damit die Intensität des Wärmestroms und die Constante A gegeben. Die Constante C bleibt in dem letzten Falle zunächst willkürlich, entsprechend den allgemeinen Bemerkungen über stationäre Probleme auf Seite 63. Wenn aber für irgend einen anderen Cylinder vom Radius $\rho = R$, welcher die äußere Abflußfläche der Wärme bildet, die constante Temperatur gegeben ist, etwa indem die Oberfläche dieses Cylinders durch ein Bad auf einer bestimmten niedrigeren Temperatur erhalten wird, so ist damit auch die Constante C gegeben.

Der betrachtete Fall regt weiter an zu der Annahme, daß ϑ nur Function sei des Abstandes r von einem gegebenen Punkte, etwa dem Anfangspunkte der Coordinaten, so daß Kugelflächen um ihn die Isothermen sind. In diesem Falle ist

$$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \frac{d\vartheta}{dr} \cdot \frac{x}{r} \quad \frac{d^2 \vartheta}{dx^2} = \frac{d^2 \vartheta}{dr^2} \cdot \frac{x^2}{r^2} + \frac{d\vartheta}{dr} \cdot \frac{1}{r} - \frac{d\vartheta}{dr} \cdot \frac{x^2}{r^3}$$

und ebenso:

$$\frac{d^2 \vartheta}{dy^2} = \frac{d^2 \vartheta}{dr^2} \cdot \frac{y^2}{r^2} + \frac{d\vartheta}{dr} \cdot \frac{1}{r} - \frac{d\vartheta}{dr} \cdot \frac{y^2}{r^3}$$

$$\frac{d^2 \vartheta}{dz^2} = \frac{d^2 \vartheta}{dr^2} \cdot \frac{z^2}{r^2} + \frac{d\vartheta}{dr} \cdot \frac{1}{r} - \frac{d\vartheta}{dr} \cdot \frac{z^2}{r^3}$$

Also

$$\begin{aligned} \Delta \vartheta &= \frac{d^2 \vartheta}{dr^2} + \frac{3}{r} \frac{d\vartheta}{dr} - \frac{d\vartheta}{dr} \cdot \frac{1}{r} = \frac{d^2 \vartheta}{dr^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{d\vartheta}{dr} \\ &= \frac{1}{r} \left(r \frac{d^2 \vartheta}{dr^2} + 2 \frac{d\vartheta}{dr} \right) = \frac{1}{r} \cdot \frac{d^2 (r\vartheta)}{dr^2}. \end{aligned} \quad (37)$$

und an Stelle von (34) tritt jetzt:

$$\frac{d^2(r \vartheta)}{dr^2} = 0$$

woraus durch Integration:

$$\frac{d(r \vartheta)}{dr} = C$$

$$r \cdot \vartheta = Cr + A$$

$$\vartheta = C + \frac{A}{r} \quad (37a)$$

An diese Lösung würden sich die entsprechenden Ueberlegungen anknüpfen wie an (36a); sie brauchen nicht mehr im Einzelnen ausgeführt zu werden.

Aus den angeführten speciellen Lösungen der Differentialgleichung $\Delta \vartheta = 0$ können wir sogleich allgemeinere ableiten durch lineare Superposition derselben; jede solche ist, wie wir wissen, ebenfalls wieder eine Lösung. In dieser Weise erhält man z. B. die Lösungen für eine Einströmungs- und eine Ausströmungsstelle in einer unendlichen Platte, oder in einem dreidimensionalen Leiter u. s. w.

Fünftes Kapitel.

Wärmeleitung in Stäben von begrenzter Länge.

§ 20. Differentialgleichung bei Berücksichtigung der seitlichen Wärmeabgabe.

Wir wenden uns jetzt zur Behandlung von Strömungen, die im Allgemeinen nicht stationär sind, wobei aber gelegentlich auch wieder stationäre Strömungen zur Besprechung kommen. Die einfachsten der folgenden Fälle sind das Mittel gewesen, die Werthe des Wärmeleitungsvermögens für verschiedene Körper mit einander zu vergleichen und weiterhin auch sie nach Ziffern zu ermitteln.

Den Ausgangspunkt soll wieder die Differentialgleichung der Wärmeleitung in der vereinfachten Form (33) bilden:

$$k \cdot \Delta \vartheta = c \cdot \varepsilon \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \quad (33)$$

Wir wollen zunächst annehmen, daß die Wärmebewegung nur nach

einer Richtung hin geschieht, als welche die x -Richtung genommen werde. Das kommt vor in ausgedehnten Massen, denen von einer Seite her Wärme zugeleitet wird, wie z. B. dem Erdboden durch die Sonnenstrahlen. In solchen Fällen ist also ϑ von y und z unabhängig, und die Differentialgleichung wird:

$$k \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} = c \cdot \varepsilon \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \quad (38)$$

Aehnlich wird auch die Wärmebewegung in einem cylindrischen Stabe sein, dessen Dicke gegen die Länge verschwindet. Wenn er so dünn ist, daß wir innerhalb eines Querschnitts keine Temperaturunterschiede zu untersuchen brauchen, können wir ϑ als nur in der Längsrichtung variabel betrachten. Streng genommen ist dies nicht richtig; denn der Wärmeverlust durch Ausstrahlung der Mantelfläche bewirkt, daß das Innere des Stabes etwas wärmer ist, als die oberflächlichen Schichten. Die dadurch verursachten kleinen Temperaturunterschiede sollen aber vernachlässigt werden, so daß bei Verlegung der x -Richtung in die Längsrichtung des Stabes ϑ außer von t nur Function von x ist. Die Wärmemenge, welche durch den Mantel nach außen abgegeben wird, darf aber nicht vernachlässigt werden; denn sie ist bei dünnen Stäben mit relativ großer Oberfläche im Allgemeinen von derselben Größenordnung, wie die in der Längsrichtung des Stabes durch den kleinen Querschnitt fließenden Mengen. — Multiplicirt man die Gleichung (38) mit dem Volumenelement $d\tau$:

$$k \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} d\tau = c \cdot \varepsilon \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial t} d\tau \quad (38a)$$

so bedeutet die rechte Seite den Zuwachs von $d\tau$ an Wärmehalt während der Zeiteinheit. Die linke Seite giebt an, inwiefern dieser Zuwachs durch die in der x -Richtung stattfindende Strömung verursacht wird. Als $d\tau$ nehmen wir ein Stück des Stabes zwischen zwei sehr nahe benachbarten Querschnitten; wenn q deren überall gleiche Flächengröße ist, und dx der Abstand der beiden Querschnitte, so wird

$$d\tau = q \cdot dx$$

Die Mantelfläche dieses Volumenelementes ist gleich $p \cdot dx$, wenn p die Peripherie des Stabquerschnitts bezeichnet, welcher übrigens nicht nothwendig kreisförmig zu sein braucht. Die Umgebung, gegen welche der Stab strahlt, habe die Temperatur ϑ_a ; dann

strahlt von der Mantelfläche des Volumenelementes in der Zeiteinheit — analog wie bei Ableitung der Gleichung (13) — die Wärmemenge $h \cdot (\bar{\vartheta} - \vartheta_a) \cdot p \cdot dx$ aus. Da die Temperatur eines ganzen Querschnitts als gleich betrachtet wird, kann statt $\bar{\vartheta}$ einfach die Temperatur ϑ an der betreffenden Stelle des Stabes gesetzt werden. Die dem Volumenelement $d\tau$ durch Strahlung verloren gehende Wärmemenge ist in (34 a) auf der linken Seite als negativer Zuwachs hinzuzufügen, so daß wir erhalten:

$$k \cdot \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} \cdot q \cdot dx - h(\vartheta - \vartheta_a) \cdot p \cdot dx = c \cdot \varepsilon \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \cdot q \cdot dx$$

oder nach Division durch dx :

$$k \cdot q \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} - h \cdot p (\vartheta - \vartheta_a) = q \cdot c \cdot \varepsilon \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial t}$$

Dies wäre die Differentialgleichung für die Wärmeleitung in einem dünnen Stabe unter den angegebenen Verhältnissen. Die Gleichung, welche in dieser Form durch das constante, ϑ nicht enthaltende Glied $h \cdot p \cdot \vartheta_a$ nicht homogen ist, kann homogen gemacht werden, wenn wir wie in (13 a) die Temperatur der Umgebung als Nullpunkt der Skala nehmen, also $\vartheta_a = 0$ setzen, wovon die Werthe der Differentialquotienten unberührt bleiben:

$$k \cdot q \cdot \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} - h \cdot p \cdot \vartheta = q \cdot c \cdot \varepsilon \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial t} \quad (39)$$

Betrachten wir aufser der Leitungsfähigkeit k auch das Strahlungsvermögen h und die spezifische Wärme c als Constante, so ist dies eine lineare homogene Differentialgleichung mit constanten Coefficienten. Integrale derselben findet man immer, wenn man die gesuchte abhängige Variable gleichsetzt einer Constanten multiplicirt mit einer Exponentialfunction der unabhängigen Variablen. Wir haben zwei unabhängige Variable, x und t ; in Bezug auf beide muß ϑ die angegebene Form haben, so daß es also dem Product zweier Exponentialfunctionen gleich zu setzen ist:

$$\vartheta = A \cdot e^{n \cdot t} \cdot e^{l \cdot x} = A \cdot e^{nt+lx} \quad (40)$$

Um die Werthe von n und l zu finden, muß die für ϑ aufgestellte Function eingesetzt werden in die Differentialgleichung (39), welche dann ergibt:

$$k \cdot q \cdot l^2 \cdot A e^{nt+lx} - h \cdot p \cdot A \cdot e^{nt+lx} = q \cdot c \cdot \varepsilon \cdot n A e^{nt+lx}$$

Alle Glieder enthalten den gemeinsamen Factor $A \cdot e^{nt+lx} = \vartheta$, welchen wir wegheben können:

$$k \cdot q \cdot l^2 - h \cdot p = q \cdot c \cdot s \cdot n \quad (41)$$

Nur diese eine Gleichung zwischen l und n muß erfüllt sein; dann ist ϑ eine Lösung der Differentialgleichung. Es giebt also unendlich viele Werthepaare für n und l , und ihnen entsprechende Lösungen ϑ , welche auch superponirt werden können. Für ein bestimmtes Problem sind aber jedesmal außer der Differentialgleichung auch noch die Grenzbedingungen zu erfüllen; die dadurch beschränkte specielle Lösung des Problems muß immerhin bei nicht-stationären Fällen noch so allgemein sein, daß sie auch noch gegebenen Anfangszuständen angepaßt werden kann.

§ 21. Stationäre Strömung. Versuche von G. Wiedemann und Franz.

Wir wollen zuerst nach denjenigen Fällen fragen, in denen die Bewegung stationär ist. Das tritt z. B. ein bei einer häufig ausgeführten Versuchsanordnung, bei welcher ein langer Stab umgeben ist von einer Hülle H (Figur 4), die durch Abkühlung etwa mit Eis

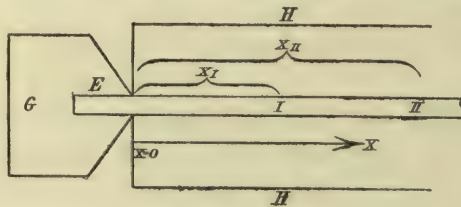


Fig. 4.

fortdauernd auf einer Temperatur von 0° gehalten wird, während gleichzeitig das herausragende Ende E des Stabes durch kochendes Wasser in einem Gefäße G beständig auf 100° erwärmt wird. Dann entsteht ein Wärmestrom vom erhitzten Ende E des Stabes aus nach dem anderen weit entfernten Ende hin. Es muß schließlic ein stationärer Zustand der Temperaturvertheilung eintreten, wenn die angegebenen Bedingungen gleichmäÙig ungeändert erhalten bleiben. Dann wird ϑ von der Zeit unabhängig sein; in (39) verschwindet die rechte Seite, und aus der partiellen Differentialgleichung wird eine totale:

$$k \cdot q \frac{d^2 \vartheta}{dx^2} - h \cdot p \cdot \vartheta = 0 \quad (42)$$

In deren Integral (40) ist $n = 0$ zu setzen:

$$\vartheta = A \cdot e^{lx} \quad (43)$$

Aus (41) wird dann:

$$k \cdot q \cdot l^2 - h \cdot p = 0$$

oder

$$l = \pm \sqrt{\frac{h \cdot p}{k \cdot q}}$$

Da alle Gröfsen unter dem Wurzelzeichen ihrer Natur nach positiv sind, wird l reell; später werden wir Fälle kennen lernen, in welchen es imaginär und auch complex wird. Wir finden also zwei Werthe für l , und also auch nach (43) zwei Lösungen, in denen die Constante A verschiedene Werthe haben kann:

$$\vartheta_1 = A_1 \cdot e^{x\sqrt{h p/k q}} \quad \text{und} \quad \vartheta_2 = A_2 \cdot e^{-x\sqrt{h p/k q}}$$

Die Superposition beider Lösungen $\vartheta = \vartheta_1 + \vartheta_2$ enthält zwei willkürliche Constanten A_1 und A_2 , ist also das allgemeine Integral von (42). ϑ_1 stellt eine mit wachsendem x immer höher steigende, ϑ_2 eine fallende Temperatur dar. Zählen wir die Länge x von der Stelle ab, von welcher an in unserem speciellen Falle Wärmeabgabe durch Ausstrahlung beginnt (siehe Figur), so dafs die wachsenden x mit der Richtung des Wärmestroms übereinstimmen, so mufs die Temperatur in dieser Richtung abfallen und mufs schliesslich bei hinreichender Länge des Stabes, also bei grofsen Werthen von x , bis auf die Temperatur Null der umgebenden Hülle herabsinken. Diesem Temperaturverlauf entspricht ϑ_2 . [ϑ_1 würde den Fall darstellen, dafs nur das andere Ende des Stabes erwärmt würde, und dafs er sich in der negativen x -Richtung weithin erstreckt; in dieser Richtung strömt dann auch die Wärme und die Temperatur fiel dorthin ab bis auf Null. Die Superposition $\vartheta = \vartheta_1 + \vartheta_2$ würde dem entsprechen, dafs beide Enden des Stabes gleichzeitig erwärmt werden.] Für unseren Versuch haben wir also:

$$\vartheta = A e^{-x\sqrt{h p/k q}}$$

Fassen wir zwei Stellen des Stabes ins Auge, für welche $x = x_1$ bzw. $= x_{II}$ ist, so sind die Temperaturen an diesen Stellen:

$$\vartheta_1 = A \cdot e^{-x_1\sqrt{h p/k q}} \quad \vartheta_{II} = A \cdot e^{-x_{II}\sqrt{h p/k q}}$$

Dann ist das Verhältniß dieser beiden Temperaturen:

$$\frac{\vartheta_I}{\vartheta_{II}} = e^{(x_{II} - x_I) \cdot \sqrt{hp/kq}} \quad (44)$$

$(x_{II} - x_I)$ ist die zwischen den beiden Punkten liegende Stablänge. Schreitet man auf dem Stabe („in arithmetischer Proportion“) um gleiche Längen $(x_{II} - x_I)$ fort, so fällt jedesmal die Temperatur in demselben Verhältniß („in geometrischer Proportion“) $\vartheta_I : \vartheta_{II}$ ab. Dieser Gang der Temperatur, dargestellt durch eine Exponentialfunction, ist durch Messungen bestätigt, welche leicht angestellt werden können durch Anlegen kleiner Thermoelemente an verschiedene Stellen des Stabes.

Durch solche Messungen kann man auch den Werth des Exponenten in der Gleichung (44) ermitteln, welcher hierzu zweckmäßiger die Form gegeben wird:

$$\log \vartheta_I - \log \vartheta_{II} = (x_{II} - x_I) \cdot \sqrt{hp/kq}$$

oder:

$$\sqrt{\frac{k}{h}} = \frac{x_{II} - x_I}{\log \vartheta_I - \log \vartheta_{II}} \cdot \sqrt{\frac{p}{q}} \quad (45)$$

Der Abstand $(x_{II} - x_I)$, die Temperaturen ϑ_I und ϑ_{II} , die Peripherie p und die Fläche q des Stabquerschnitts lassen sich in jedem Falle messen. [Das Verhältniß p/q wird für einen kreisförmigen Querschnitt $= 2r\pi/r^2\pi = 2/r$.] Man kann also durch solche Versuche das auf der linken Seite der Gleichung stehende Verhältniß k/h für einen gegebenen Stab bestimmen. Versuche an verschiedenen Stäben liefern nicht ohne weiteres das Verhältniß der Werthe des Leitungsvermögens k , da für jeden derselben im Allgemeinen auch das Strahlungsvermögen h einen anderen Werth haben kann. G. WIEDEMANN und R. FRANZ¹⁾ haben in der Weise bewirkt, daß h (bei gleichen Temperaturunterschieden gegen die Umgebung) für Stäbe aus verschiedenen Substanzen denselben Werth hat, daß sie die Stäbe von ganz gleicher Größe und Gestalt herstellten und ihnen allen strahlende Oberflächen von gleicher Art gaben durch Versilbern. Die sehr dünne Silberschicht kam für die Wärmeleitung im Innern nicht in Betracht. Für einen Stab aus der Substanz α ergab dann die Anwendung von (45) auf ihre mit großer Genauigkeit ausgeführten Versuche das Verhältniß k_α/h ; für einen anderen aus der Substanz β das Verhältniß k_β/h ; und die Division beider Werthe

¹⁾ G. WIEDEMANN und R. FRANZ, Pogg. Ann. d. Physik u. Ch., Bd. 89; 1853.

dann das Verhältniß k_α/k_β . Durch solche Beobachtungen erhielten G. WIEDEMANN und FRANZ das relative Verhältniß der Leitungsfähigkeiten verschiedener Substanzen.

§ 22. Letztes Ausklingen einer anfänglichen Erwärmung.
Versuche von F. Neumann.

Wir wollen weiter den Verlauf der Temperatur in dem Stabe ermitteln bei Zuständen, die nicht stationär sind, sondern von der Zeit abhängen. Wir nehmen an, daß nach einer voraufgegangenen Wärmezufuhr solche weiterhin nicht mehr stattfindet; dann wird schliesslich die Temperatur des ganzen Stabes gleich derjenigen der Hülle werden; dieser Temperatur wird sich diejenige an allen Punkten des Stabes asymptotisch nähern; n in (40) muß also negativ sein. Denn positives n würde eine mit wachsender Zeit unbegrenzt wachsende Temperatur bedeuten. Da ferner die äußere Wärmeabgabe (das Strahlungsvermögen) h in Wirklichkeit immer klein ist, stoßen wir damit auf einen Fall, in welchem aus (41) negatives l^2 folgt. Es wird also l imaginär $= i\lambda$, und die in \mathcal{D} nach (40) auftretende Exponentialfunction der Coordinate x wird:

$$e^{ix} = e^{i\lambda x} = \cos(\lambda x) + i \sin(\lambda x) \quad (46)$$

Durch die Ueberlegungen von § 13 ist uns bekannt, daß wir solche complexe Lösungen nicht zu scheuen brauchen; der reelle und der imaginäre Theil einzeln geben uns dann gleich zwei Integrale.

Der von der Zeit abhängige Temperaturzustand, den wir betrachten wollen, tritt auf bei einer von FRANZ NEUMANN (der ältere NEUMANN, Physiker in Königsberg † 1895) angegebenen Methode, welche nicht bloß relative, sondern auch absolute Werthe der Leitungsfähigkeiten zu ermitteln zuläßt. Er benutzte cylindrische Stäbe von endlicher Länge, deren Oberfläche irgend welche nur constant bleibende Beschaffenheit hatte. Ein solcher Stab wird aufgehängt an zwei möglichst dünnen und die Wärme möglichst wenig leitenden Fäden, oder auf derartige Unterlagen gestützt, und hineingebracht in einen Raum, dessen Wände auf constanter Temperatur gehalten werden. Diese wird wieder zum Nullpunkt der Skale gewählt. Im Anfang wird der Stab in irgend welcher Weise erwärmt, etwa dadurch, daß das eine Ende in eine Flamme hineingehalten wird. Die anfänglichen schroffen Temperaturdifferenzen innerhalb des Stabes werden sich dann allmählich mildern und gleichzeitig auch insgesamt Wärmeverlust durch Strahlung gegen

die Umgebung eintreten. Hierbei ist zu bemerken, daß bei sehr dünnen Stäben der Strahlungsverlust an Wärme durch die kleinen Endflächen unmerklich ist. Mit genügender Annäherung¹⁾ kann dann der Fall so behandelt werden, als ob Wärmeverlust durch die Endflächen nicht stattfindet. Allgemein ist, wie wir bei Ableitung der Gleichung (13) gesehen haben, der Wärmeverlust durch eine Oberfläche proportional dem Temperaturabfall im Innern gegen die Oberfläche hin; in Bezug auf die Endflächen stimmt letztere Richtung mit der x -Richtung überein. Also wird der Wärmeverlust durch die Endflächen in unserem Falle proportional $\frac{\partial \vartheta}{\partial x}$; und da er verschwindend klein ist, müssen wir an beiden Enden des Stabes dauernd:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = 0$$

setzen, und nach solchen Lösungen suchen, welche dies erfüllen. Hierzu führen wir zunächst in den Werth von (40) für ϑ gemäß (46) die für $l = i\lambda$ an Stelle von e^{lx} tretenden Functionen $\cos(\lambda x)$ oder $\sin(\lambda x)$ ein. Nehmen wir für die beiden Enden des Stabes $x = 0$ und $x = L$, so ist wegen $\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = 0$ für $x = 0$ nur der $\cos(\lambda x)$ brauchbar, nicht der $\sin(\lambda x)$, und es wird also zunächst specieller:

$$\vartheta = A \cdot e^{n \cdot t} \cos \lambda x \quad (47)$$

Aber auch noch für $x = L$ muß $\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = 0$ sein, woraus

$$\sin(\lambda L) = 0$$

oder:

$$\lambda = \frac{\alpha \pi}{L}$$

folgt, wo α irgend eine ganze Zahl ist, und L gemäß seiner Definition die Länge des Stabes. Indem wir für α mit Null beginnend die Reihe der ganzen Zahlen setzen, bekommen wir eine Reihe von Werthen λ_α , mit welchen wir in (41) eingehend die zugehörigen Werthe von n erhalten:

$$n_\alpha = -\frac{h \cdot p}{q \cdot c \cdot \varepsilon} - \frac{k}{c \cdot \varepsilon} \cdot \lambda_\alpha^2$$

¹⁾ Die genaue Theorie siehe z. B. in KIRCHHOFF'S Vorlesungen über die Theorie der Wärme, herausgegeben von M. PLANCK, p. 35. A. d. H.

also:

$$\begin{aligned}
 n_0 &= -\frac{h \cdot p}{q \cdot c \cdot \varepsilon} \\
 n_1 &= -\frac{h \cdot p}{q \cdot c \cdot \varepsilon} - \frac{k}{c \cdot \varepsilon} \cdot \frac{\pi^2}{L^2} \\
 &\dots \dots \dots \\
 n_a &= -\frac{h \cdot p}{q \cdot c \cdot \varepsilon} - \frac{k}{c \cdot \varepsilon} \cdot \frac{a^2 \pi^2}{L^2}
 \end{aligned}$$

Die Superposition der entsprechenden einzelnen Lösungen ϑ ist dann:

$$\vartheta = \sum_{a=0}^{a=\infty} A_a \cdot e^{n_a t} \cos\left(\frac{a \pi x}{L}\right) \tag{48}$$

Die n_a sind alle negativ, d. h. mit der Zeit nehmen alle Glieder ab, um für $t = \infty$ alle einzeln gleich Null zu werden; schliesslich wird also $\vartheta = 0$, d. h. der Stab nimmt die als Nullpunkt angenommene Temperatur der umgebenden Hülle an. Je größeren absoluten Werth der Exponent n_a hat, um so schneller verschwindet das betreffende Einzelglied; die Summanden mit höherer Ordnungszahl a verschwinden also schneller, als die ersten Glieder. Nach Ablauf einiger Zeit werden als bemerkbare Gröfse nur übrig bleiben die Glieder, welche den kleinsten Werthen des a entsprechen. Das erste derselben, für $a = 0$, nämlich:

$$A_0 \cdot e^{-\frac{h \cdot p}{q \cdot c \cdot \varepsilon} t} \tag{49}$$

entspricht einer für alle Punkte des Stabes gleichen Temperatur, deren zeitliche Abnahme von der Strahlung h abhängt. Bei dem nächsten Gliede, für $a = 1$, nämlich:

$$A_1 \cdot e^{-\left(\frac{h \cdot p}{q \cdot c \cdot \varepsilon} + \frac{k \cdot \pi^2}{c \cdot \varepsilon \cdot L^2}\right) t} \cos\left(\frac{\pi x}{L}\right) \tag{50}$$

hängt die Abnahme aufer von der Strahlung auch noch von dem inneren Leitungsvermögen k ab; es entspricht ferner einer für die verschiedenen Punkte verschiedenen Temperatur; der cosinus ist auf der einen Seite, für die kleineren x , positiv; auf der anderen, für die gröfseren x , negativ. Wenn A_1 positiv ist, wäre also die Seite der kleineren x diejenige, welche zu Anfang stärker erhitzt wurde, auch weiterhin die wärmere Seite bleibt, aber ihre Temperatur mit der anderen Seite um so schneller ausgleicht, je besser das Leitungsvermögen k ist.

Wenn die höheren Glieder mit $a = 2$ u. s. f. nach einiger Zeit vernachlässigt werden dürfen, würde die Temperatur durch die Uebereinlagerung der beiden ersten Glieder dargestellt werden. Für das Stabende

$$\text{bei } x = 0 \text{ würde dann: } \vartheta_0 = A_0 e^{-\frac{h \cdot p}{q \cdot c \cdot \varepsilon} \cdot t} + A_1 e^{-\left(\frac{h p}{q \cdot c \cdot \varepsilon} + \frac{k \pi^2}{c \cdot \varepsilon \cdot L^2}\right) t}$$

$$\text{bei } x = L \text{ wird } \vartheta_L = A_0 e^{-\frac{h \cdot p}{q \cdot c \cdot \varepsilon} t} - A_1 e^{-\left(\frac{h \cdot p}{q \cdot c \cdot \varepsilon} + \frac{k \pi^2}{c \cdot \varepsilon \cdot L^2}\right) t}$$

Daraus folgen Summe und Differenz der Endtemperaturen:

$$\vartheta_0 + \vartheta_L = 2 A_0 e^{n_0 t} = 2 A_0 e^{-\frac{h \cdot p}{q \cdot c \cdot \varepsilon} t}$$

$$\vartheta_0 - \vartheta_L = 2 A_1 e^{n_1 t} = 2 A_1 e^{-\left(\frac{h \cdot p}{q \cdot c \cdot \varepsilon} + \frac{k \cdot \pi^2}{c \cdot \varepsilon \cdot L^2}\right) t}$$

Beide werden also einfache Exponentialfunctionen der Zeit. Die Temperaturen der Endflächen kann man, ohne ihnen merklich Wärme zu entziehen, leicht dadurch bestimmen, daß man sie mit dünnen Thermoelementen in Berührung bringt. Aus den letzten theoretischen Resultaten ist dann die Regel abzuleiten, daß man von Zeit zu Zeit Summe und Differenz der Temperaturen an den beiden Stabenden untersucht, und wartet, bis sich die gefundenen Werthe einfachen Exponentialfunctionen anschließen. Die Beobachtungen ergeben dann deren Exponenten n_0 und n_1 . Der Abfall der mittleren Temperatur $\frac{\vartheta_0 + \vartheta_L}{2}$ liefert die Bestimmung von n_0 und damit von h , welches uns aber nicht so sehr interessirt. Der Verlauf von $(\vartheta_0 - \vartheta_L)$ liefert aber auch n_1 , und die Differenz beider Exponenten $(n_0 - n_1)$ ergiebt den Werth von k des betreffenden Stabes für sich allein genommen, nicht verbunden mit dem Strahlungsvermögen h , und in Folge dessen auch nicht wie bei G. WIEDEMANN und FRANZ bloß relative Werthe von k für verschiedene Substanzen, sondern für deren jede eine absolute Bestimmung. Dadurch ist F. NEUMANN'S Methode praktisch sehr wichtig.

§ 23. Vollständiger Verlauf der Temperatur bei beliebig gegebenem Anfangszustand. Fourier'sche Reihen.

Wir wollen uns nun die Aufgabe stellen, nicht nur das letzte Ausklingen der ursprünglichen asymmetrischen Erwärmung, wie es durch die Summe der beiden ersten Glieder (49) und (50) der unendlichen Reihe (48) genügend beschrieben wird, sondern den voll-

ständigen Verlauf der Temperaturvertheilung in dem Stabe anzugeben. Dazu muß die ursprüngliche, vollkommen willkürliche Temperaturvertheilung angegeben sein, die höchst unregelmäßig sein kann, wenn man z. B. mit einer Flamme zwar vornehmlich das eine Ende des Stabes, mit ihr hin- und hergehend, aber auch andere Stellen nach Belieben erhitzt hat. Fürs Erste wollen wir auch noch absehen von

der Bedingung, daß für die beiden Stabenden $\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = 0$ sein muß;

sondern zunächst auch andere Bedingungen für die Stabenden zulassen. Dann würden wir nach (46) auch $\sin(\lambda x)$ an Stelle von e^{ix} in (40) einführen können, und erhalten dann außer den Lösungen (47):

$$\vartheta = A \cdot e^{n t} \cdot \cos(\lambda x)$$

auch noch solche

$$\vartheta = B \cdot e^{n t} \sin(\lambda x) \quad (51)$$

Es könnte z. B. der Stab innerhalb der ihn umgebenden Hülle keine Enden haben; vielmehr könnten diese, ähnlich wie das eine Ende in Figur 4, S. 72, aus der Hülle herausragen und etwa dauernd auf der Temperatur Null erhalten werden. Wenn die am meisten rechts bzw. links gelegenen Stellen des innerhalb der Hülle befindlichen Stücks mit $x = 0$ und $x = L$ bezeichnet werden, muß alsdann dauernd $\vartheta = 0$ sein für $x = 0$, wodurch in diesem Falle der $\cos(\lambda x)$ unbrauchbar wird als Lösung, während $\sin(\lambda x)$ diese Bedingung erfüllt. Es würde noch hinzukommen, daß jetzt $\vartheta = 0$ sein soll auch für $x = L$, woraus wieder folgt:

$$\lambda = \frac{\alpha \pi}{L}$$

Für diese Grenzbedingungen würde die Superposition der verschiedenen Einzellösungen (51) ϑ_α für verschiedene Werte λ_α dann statt zu (48) zu einer analogen verallgemeinerten Lösung führen:

$$\vartheta = \sum_{\alpha} B_{\alpha} e^{n_{\alpha} t} \cdot \sin\left(\frac{\alpha \pi}{L} x\right) \quad (52)$$

Wenn wir daher weiterhin vorläufig über die Grenzbedingungen gar nichts festsetzen wollen, würden wir als noch allgemeinere Lösung die Summe der Reihen (48) und (52) annehmen dürfen:

$$\vartheta = \sum_{\alpha} A_{\alpha} e^{n_{\alpha} t} \cos\left(\frac{\alpha \pi}{L} x\right) + \sum_{\alpha} B_{\alpha} e^{n_{\alpha} t} \sin\left(\frac{\alpha \pi}{L} x\right) \quad (53)$$

Zur Zeit $t = 0$ würde sich dann ergeben :

$$\vartheta_{t=0} = \sum_{\alpha} A_{\alpha} \cos \left(\frac{\alpha \pi}{L} x \right) + \sum_{\alpha} B_{\alpha} \sin \left(\frac{\alpha \pi}{L} x \right) \quad (54)$$

wo die Coefficienten A_{α} und B_{α} zunächst noch unbestimmt sind. Es fragt sich nun, können sie derartig bestimmt werden, daß diese unendliche, durch (54) angegebene Reihe jeden willkürlich gegebenen Anfangszustand der Temperaturvertheilung in dem Stabe, wie er sich durch die voraufgegangene Erhitzungsweise gebildet hat, darstellen kann? Und würde speciell in dem NEUMANN'schen Falle, wo wegen der Bedingung $\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = 0$ für $x = 0$ und für $x = L$ nur die erste Reihe von Gliedern mit den cosinus nach den Gleichungen (47) und (48) anwendbar ist, für $t = 0$ die Summe :

$$\vartheta_{t=0} = \sum_{\alpha} A_{\alpha} \cos \left(\frac{\alpha \pi}{L} x \right) \quad (55)$$

durch Verfügung über die A_{α} jeder willkürlich gegebenen Anfangsvertheilung der Temperatur angepaßt werden können?

Es läßt sich in der That zeigen, und zwar in einfacher Weise, daß und wie die Coefficienten bestimmt werden müssen, damit die Reihen diese Aufgabe erfüllen. Ist das geschehen, so giebt die Lösung (53), im NEUMANN'schen Falle (48), den weiteren Gang des Temperaturverlaufs als Function der Zeit für jeden Punkt des Stabes.

Unsere Aufgabe ist also, eine willkürliche Function, das wäre hier $\vartheta_{t=0}$, als Function von x , wie es ganz unregelmäßig als irgend welche Vertheilung gegeben ist, darzustellen in einer Reihe von der Form (54), deren Glieder fortschreiten nach cosinus und sinus der ganzen Vielfachen eines Bogens (hier $\frac{\pi}{L} x$), welcher der unabhängigen Variablen (x) proportional ist. Diese Aufgabe ist zuerst in klarer Weise gestellt und vollständig gelöst von FOURIER in seiner zu Anfang des 19. Jahrhunderts ausgearbeiteten Theorie der Wärmeleitung; die Reihen dieser Art sind nach ihm FOURIER'sche Reihen genannt worden und tragen auch heute noch seinen Namen. Sie finden auch in vielen anderen Gebieten der Physik Anwendung, wo es sich darum handelt gegebene willkürliche Functionen, welche durch allerlei mögliche Zufälligkeiten bestimmt sein können, für irgend eine Grenze darzustellen in einem analytischen Ausdruck, der

ihre Werthe vollständig wiedergibt. In unserem Falle ist jene Grenze die Grenze der Zeit; in der Lehre von den Potentialfunctionen beziehen sich die Grenzwerte meist auf die Grenzen eines Körpers oder auf Flächen, für welche die Potentialfunctionen durch FOURIER'sche Reihen dargestellt werden sollen. Diese haben noch viel größere Wichtigkeit auch in ihren Einzelheiten gewonnen in der Optik und besonders in der Akustik, in der Lehre von den Wellen.

§ 24. Berechnung der Coefficienten in einer Fourier'schen Reihe.

Ich will zunächst nur zeigen, wie man gegebenen Falls die Coefficienten ihrer Glieder finden kann; dazu müssen wir gewisse Sätze der Integration von trigonometrischen Functionen ableiten. Wir bilden das Integral:

$$I = \int_a^{a+2L} \cos\left(\frac{a\pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{b\pi x}{L}\right) dx \quad (56)$$

Dabei sind a und b ganze Zahlen; a ist irgend ein unterer Werth von x ; die Integration ist zu erstrecken von ihm an bis zu einem oberen Werthe, der um $2L$ größer ist (oder in unserem besonderen Falle um die doppelte Stablänge). Für dieses Intervall durchlaufen die Argumente der beiden cosinus a mal bzw. b mal eine Periode von 2π , mindestens also eine ganze Periode, wenn a und b von Null verschieden sind. Das unbestimmte Integral wird:

$$\frac{1}{2} \int \left\{ \cos \frac{(a+b)\pi x}{L} + \cos \frac{(a-b)\pi x}{L} \right\} dx = \frac{L}{2(a+b)\pi} \sin \frac{(a+b)\pi x}{L} + \frac{L}{2(a-b)\pi} \sin \frac{(a-b)\pi x}{L} \quad (57)$$

Nun sind $(a+b)$ und $(a-b)$ auch ganze Zahlen, positive oder negative, außer wenn $a=b$ ist, in welchem Falle $(a-b)$ verschwindet; während $(a+b)$ nur dann keine positive ganze Zahl, sondern gleich Null wird, wenn $a=b=0$ ist. Von diesen Fällen vorläufig abgesehen, sind also $(a \pm b)$ ganze Zahlen, und das Integral, zwischen seinen um $2L$ verschiedenen Grenzen genommen, giebt für die Argumente der beiden sinus Werthe, die um eine ganze Anzahl von vollen Perioden verschieden sind, für die sinus selbst also an der oberen Integralgrenze denselben Werth wie an der unteren; für die

Differenz der Endwerthe also Null. Im Allgemeinen verschwindet demnach das in (56) angegebene Integral L .

Wenn aber $a = b$ ist, nimmt das zweite Glied auf der rechten Seite von (57) die unbestimmte Form Null dividirt durch Null an. Lasse ich für einen Augenblick aufer Acht, dafs für uns a und b ganze Zahlen sind; sondern denke ich mir vielmehr $(a - b)$ von sehr kleinen Werthen ausgehend sich der Null nähern, so wird der sinus eines sehr kleinen Bogens gleich diesem selbst, und das zweite Glied auf der rechten Seite von (53) wird:

$$\frac{L}{2(a-b)\pi} \cdot \frac{(a-b)\pi x}{L} = \frac{x}{2}$$

und dies zwischen den Grenzen a und $(a + 2L)$ genommen giebt L .

Für $a = b$ wird also: $I = L$.

Einen besonderen Ausnahmefall bildet noch derjenige, dafs $a = b = 0$; dann ist direct aus (56) ersichtlich:

$$I = 2L$$

Ganz ähnliche Resultate erhält man für:

$$\left. \begin{aligned} \int_a^{a+2L} \sin\left(\frac{a\pi x}{L}\right) \sin\left(\frac{b\pi x}{L}\right) dx &= \frac{1}{2} \int_a^{a+2L} \left\{ -\cos\frac{(a+b)\pi x}{L} \right. \\ &\quad \left. + \cos\frac{(a-b)\pi x}{L} \right\} dx \end{aligned} \right\} \quad (58)$$

Die Einzelglieder auf der rechten Seite sind hier wieder dieselben wie auf der linken von (57); nur hat das erste jetzt negatives Vorzeichen. Im Allgemeinen wird das Integral wieder gleich Null. Zwar tritt hiervon jetzt keine Ausnahme mehr ein für $a = b = 0$, wie aus der ursprünglichen Form direct ersichtlich. Aber für $a = b$ (jedoch ≥ 0) haben wir wieder dasselbe Verhalten wie vorhin, und es wird das Integral dann ebenso wieder $= L$.

Dafs die Integrale (56) und (58) für $a = b$ nicht verschwinden können, sieht man direct daraus, dafs sie werden:

$$\int_a^{a+2L} \cos^2\left(\frac{a\pi x}{L}\right) dx \quad \text{bezw.} \quad \int_a^{a+2L} \sin^2\left(\frac{a\pi x}{L}\right) dx$$

also Summen von nur positiven Summanden sind. Auch erkennt man ohne Rechnung, dafs beide einander gleich sind, da \cos^2 und

\sin^2 für eine ganze Anzahl von vollen Perioden dieselben Werthe, nur in anderer Reihenfolge durchlaufen; und da endlich die Summe der beiden vorstehenden Integrale gleich $2L$ ist, muß also jedes den Werth L haben.

Betrachten wir endlich:

$$\int_a^{a+2L} \sin\left(\frac{a\pi x}{L}\right) \cos\left(\frac{b\pi x}{L}\right) dx = \frac{1}{2} \int_a^{a+2L} \left\{ \begin{array}{l} \sin\left(\frac{(a+b)\pi x}{L}\right) \\ + \sin\left(\frac{(a-b)\pi x}{L}\right) \end{array} \right\} dx \quad (59)$$

so treten hier überhaupt keine Ausnahmen davon ein, daß das Integral verschwindet; denn für $a = b$ verschwindet schon vor der Integration das zweite Glied der rechten Seite für alle Werthe von x , welches Glied in (57) und (58) die Ausnahmen verursachte.

Wir setzen nun voraus, daß eine willkürlich gegebene Function $f(x)$, wie die Anfangsvertheilung der Temperatur $\vartheta_{t=0}$ in dem Stabe, darstellbar sei durch eine FOURIER'sche Reihe von der durch (54) angegebenen Art; daß eine solche Reihe für einen jeden Wert des x zu einem bestimmten Wert convergire, welcher dem gegebenen $f(x)$ für das betreffende x gleich wird. Unter diesen für uns noch unbewiesenen Voraussetzungen können wir auf Grund der vorhergehenden Ueberlegungen über die Integrale (56) bis (59) die Coefficienten der einzelnen Glieder folgendermaßen finden.

Zunächst ist die willkürliche Function $f(x)$, die so unregelmäßig sein kann, wie sie will, für den Fall des Stabes nur gegeben für dessen Länge, also für einen Bereich des x von der Länge L , etwa von $x = 0$ bis $x = +L$; sie sei etwa durch das eine Stück der folgenden Curve dargestellt:

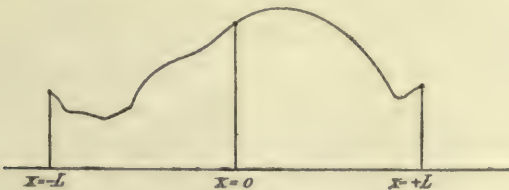


Fig. 5.

Wir denken uns dies $f(x)$ nun noch in ganz beliebiger Weise continuirlich fortgesetzt nach der Seite der negativen x , etwa bis $x = -L$. Diese continuirliche Fortsetzung unterliegt nur einer

Beschränkung: wenn wir $f(x)$ durch eine Reihe, wie die auf der rechten Seite von (54) darstellen wollen, so muß es, wie diese, eine periodische Function von x mit der Periode $2L$ sein. Wir müssen also $f(x)$ für den Bereich von $x = 0$ bis $-L$ so fortsetzen, daß der Werth für $x = -L$ derselbe ist, wie für $x = +L$; im Uebrigen ist die Fortsetzung beliebig.

Wir bilden nun das Integral:

$$\int_{-L}^{+L} f(x) \cdot \cos\left(\frac{b \pi x}{L}\right) dx$$

wo b eine bestimmte ganze Zahl ist. Nach unseren (unbewiesenen) Annahmen können wir für $f(x)$ eine FOURIER'sche Reihe wie (54) einsetzen; dann erhalten wir:

$$\int_{-L}^{+L} \cos\left(\frac{b \pi x}{L}\right) \cdot \sum_a A_a \cos\left(\frac{a \pi x}{L}\right) \cdot dx + \int_{-L}^{+L} \cos\left(\frac{b \pi x}{L}\right) \cdot \sum_a B_a \sin\left(\frac{a \pi x}{L}\right) \cdot dx$$

Was zunächst das zweite dieser Integrale betrifft, so verschwinden alle einzelnen Integrale für die verschiedenen Glieder der nach a zu nehmenden Summe, da sie alle von der Form (59) sind, wo die beliebige untere Grenze a gleich $-L$ zu setzen ist. Auch die einzelnen Integrale, in welche das erste der vorstehenden zerfällt, verschwinden, da sie von der Form (56) sind, für alle Glieder der \sum_a , bei denen das $a \geq b$. Es wird nur ein einziges Glied bleiben, nämlich dasjenige, in welchem die Zahl a gleich ist dem b . Dieses eine Glied der \sum giebt den Werth:

$$A_b \cdot \int_{-L}^{+L} \cos^2\left(\frac{b \pi x}{L}\right) dx$$

und dies wird, ausser für $b = 0$, wie wir sahen, gleich $A_b \cdot L$. Somit erhalten wir:

$$A_b = \frac{1}{L} \int_{-L}^{+L} f(x) \cdot \cos\left(\frac{b \pi x}{L}\right) dx \quad (60)$$

In dieser Weise können wir nach einander alle Coefficienten A finden für verschiedene b , indem wir das gegebene $f(x)$ multipliciren mit $\cos\left(\frac{b \pi x}{L}\right)$ und nach x integriren über eine ganze Periode von der Gröfse $2L$.

Für den Fall, daß $b = 0$ genommen wird, ist:

$$\int_{-L}^{+L} \cos^2 \left(\frac{b \pi x}{L} \right) dx = 2L$$

und wir erhalten:

$$A_0 = \frac{1}{2L} \int_{-L}^{+L} f(x) dx \quad (61)$$

Bilden wir weiter das Integral:

$$\int_{-L}^{+L} f(x) \sin \left(\frac{b \pi x}{L} \right) dx$$

so finden wir ganz entsprechend (60):

$$B_b = \frac{1}{L} \int_{-L}^{+L} f(x) \cdot \sin \left(\frac{b \pi x}{L} \right) dx \quad (62)$$

während $B_0 = 0$ wird.

So kann man jeden der Coefficienten A_n und B_n einzeln finden durch Ausführung der in (60) (61) und (62) auftretenden Quadraturen. Dabei brauchen die unbestimmten Integrale keineswegs nothwendig angebar zu sein. Es kann zwar $f(x)$ algebraisch gegeben sein; aber etwa für verschiedene Theile des ganzen Intervalls von $-L$ bis $+L$ durch ganz verschiedene Formen. Doch auch nicht einmal das ist erforderlich; wenn nur in irgend einer Weise $f(x)$ bekannt ist, sei es auch nur dadurch, daß eine Tabelle gegeben ist über die Functionswerthe für eine Reihe von Einzelwerthen des x . Dann können ja immer noch jene Integrale durch Interpolation berechnet werden.

Daß alle Coefficienten endlich sind und die FOURIER'sche Reihe für uns jedenfalls nur aus endlichen Gliedern besteht, kann man wenigstens sogleich erkennen. Denn nach seiner Bedeutung als Temperatur ist $f(x) = \vartheta_{t=0}$ jedenfalls immer endlich, a fortiori seine Producte mit den echten Brüchen \cos und \sin ; ferner ist auch die Größe $2L$ des Integrationsintervalls endlich, und somit alle aus (60) bis (62) folgenden Coefficienten endlich.

Definirt man die A_n und B_n durch diese drei Gleichungen und bildet eine FOURIER'sche Reihe:

$$\sum_n A_n \cos \left(\frac{n \pi x}{L} \right) + \sum_n B_n \sin \left(\frac{n \pi x}{L} \right)$$

so läßt sich in der That beweisen, daß diese Reihe in allen Fällen mit einer Einschränkung convergent ist, und zwar absolut convergent, so daß sie einen vollständig bestimmten Werth giebt, welcher Werth für jedes x gleich ist dem gegebenen $f(x)$. Diesen Beweis wollen wir erst im Paragraph 26 erbringen.

Wenn nun die Coefficienten der FOURIER'schen Reihe, welche die gegebene Anfangsvertheilung der Temperatur $\vartheta = f(x)$ wie in Gleichung (54) darstellt, in der angegebenen Weise gefunden sind, giebt die Gleichung (53) den Verlauf der Temperatur für weitere Zeiten als Function von t und x an.

§ 25. Besonderheiten der Reihen, welche nur die Cosinus oder nur die Sinus enthalten.

Kehren wir zu dem Problem des NEUMANN'schen Stabes zurück, so war für diesen die Aufgabe zu lösen, eine FOURIER'sche Reihe, welche wie (55) nur die cosinus enthält, anzupassen dem für die Länge des Stabes, also von $x = 0$ bis $x = L$, willkürlich gegebenen Anfangszustand. In diesem besonderen Falle gilt nun bei der Fortsetzung des $f(x)$ für negative x , wie sie in Fig. 5 auf Seite 83

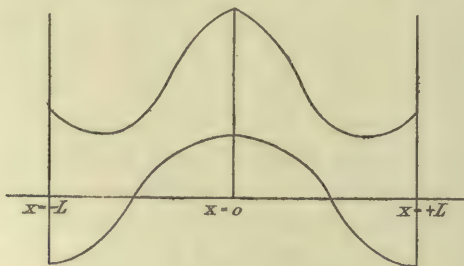


Fig. 6.

ausgeführt wurde, eine Bedingung, die daraus folgt, daß nur die cosinus auftreten. Wir müssen nämlich dann die Function in der Weise fortsetzen, daß wir ihr für negative x dieselben Werthe geben, wie für die absolut genommen gleich großen positiven x , wie folgende Fig. 6 (obere Curve) zeigt; nur dann kann sie als Summe lediglich von cosinus-Gliedern dargestellt werden. Im Uebrigen geschieht dann die Bestimmung der Coefficienten A aus dem gegebenen Anfangszustand gerade so wie früher in dem allgemeineren Falle; und nach vollzogener Bestimmung kennt man aus (48) den weiteren Verlauf der Temperaturen für NEUMANN's Aufgabe vollständig.

Der Coefficient A_0 ist nach (61) gleich dem Mittelwerth der Function für die volle Periode, der im Allgemeinen von Null verschieden sein wird, wie aus der vorstehenden Figur ersichtlich ist. Aus ihr ist ebenso auch anschaulich, dafs im Allgemeinen der Coefficient A_1 nicht verschwindet; er entsteht nach (60) durch Multiplication der Function mit $\cos\left(\frac{\pi x}{L}\right)$ und Integration — (unterhalb der Curve $f(x)$ ist in der Fig. 6 der \cos eingetragen). — Das Product $f(x) \cos\left(\frac{\pi x}{L}\right)$ hat für gleich- und entgegengesetzte Werthe von x denselben Werth; im Allgemeinen ist also das Integral über dieses Product von $-L$ bis $+L$ von Null verschieden; in dem gezeichneten Falle erhält es offenbar einen positiven Werth. Die Multiplication mit dem sinus dagegen würde auf beiden Seiten entgegengesetzt gleiche Werthe des Productes mit $f(x)$ ergeben und daher nothwendig für alle Coefficienten B nach (62) den Werth Null.

In dem anderen besonderen Falle, für welchen die Gleichungen (51) und (52) gelten würden, würde aus letzterer zur Ausgangszeit folgen:

$$\vartheta = \sum_a B_a \sin\left(\frac{a \pi x}{L}\right) \quad (63)$$

und es muß eine solche Reihe sich ebenfalls einer Anfangsvertheilung der Temperatur anpassen lassen, die in diesem Falle für $x = 0$ und für $x = L$ den Werth Null, dazwischen aber irgend welchen will-

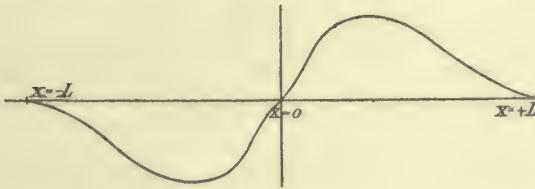


Fig. 7.

kürlich gegebenen Verlauf hat. In diesem Falle folgt für die Fortsetzung nach der negativen Seite der x daraus, dafs nur die sinus auftreten, eine andere Vorschrift: wir müssen uns $f(x) = \vartheta$ für $t=0$ negative x so fortgesetzt denken, dafs wir ihm Werthe geben, welche denen für die gleich grofsen positiven x entgegengesetzt gleich sind, wie in folgender Fig. 7. Auch hier sieht man anschaulich, welche der Coefficienten, A oder B , verschwinden, welche nicht. Multiplicirt man $f(x)$ mit $\sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)$, so hat bei positivem x das Product $f(x) \sin\left(\frac{\pi x}{L}\right)$

denselben Werth und dasselbe Vorzeichen, wie für gleiches, aber entgegengesetztes x : es wird also im Allgemeinen B_1 von Null verschieden sein, während alle A verschwinden, auch A_0 , welches gleich dem Mittelwerthe für eine volle Periode wäre.

Ob man nun in verschiedenen Fällen der Anwendung den Verlauf der gegebenen Function durch eine Reihe von cosinus, oder durch eine von sinus darstellen kann, hängt von den Vorschriften für die Enden $x=0$ und $x=L$ bei dem jedesmaligen physikalischen Problem ab. Durch eine Reihe von cosinus und sinus kann man jede continuirliche Function für ein bestimmtes Intervall darstellen. Im Allgemeinen ergibt die Berücksichtigung der Grenzbedingungen, welche Art der Darstellung als zweckmäsigste gewählt werden kann.

Uebrigens werden wir in § 30 noch bei einer zweiten Gelegenheit auf die Darstellung beliebig vorgeschriebener Functionen durch FOURIER'sche Reihen zurückkommen; und zwar handelt es sich dort um willkürlich gegebene Functionen der Zeit.

§ 26. Beweis der Convergenz der Fourier'schen Reihen.¹⁾

Wir wollen nun noch den Beweis nachholen, daß die FOURIER'schen Reihen auch wirklich convergiren, und zwar nach den vorgeschriebenen Werthen der gegebenen Function hin. Zunächst rufen wir uns in die Erinnerung, daß man zwei Klassen von convergenten Reihen unterscheidet:

1. Absolut convergente Reihen. Entweder:
 - a) die Reihe besteht aus lauter positiven oder lauter negativen Gliedern und hat eine endliche und bestimmte Summe, oder:
 - b) sie besteht aus theils positiven, theils negativen Gliedern; die positiven Glieder für sich bilden eine Reihe von der Art (1a); ebenso die negativen für sich allein genommen. Dann ist die Summe auch der ganzen Reihe endlich, und die Reihenfolge der Glieder gleichgültig. Dieselbe Bedingung kann auch in der Weise formulirt werden: die Summe der absoluten Werthe aller Glieder muß endlich sein.
2. Bedingt convergente Reihen. Bei ihnen ist die Summe der positiven Glieder für sich genommen unendlich; ebenso die der negativen. Durch Aenderung der Reihenfolge, in welcher

¹⁾ Nach dem Notizbuch ausgearbeitet. A. d. H.

ich die Glieder summire, kann ich dann zu jedem beliebigen Werthe der Summe kommen.

Zur Entscheidung über bedingte und unbedingte Convergenz dient folgendes Kennzeichen. Es sei R_n der absolute Werth des n^{ten} Gliedes einer Reihe, C eine bestimmte, endliche, angebbare Constante, ε eine positive Gröfse. Wenn von einem bestimmten Gliede ab für alle folgenden Glieder:

$$R_n < \frac{C}{n^{1+\varepsilon}}$$

so ist die Reihe absolut convergent. Denn ich kann dafür auch schreiben, wenn s eine Integrationsvariable ist:

$$R_n < \frac{C}{n^{1+\varepsilon}} \int_{n-1}^n ds \quad \text{oder} \quad R_n < C \int_{n-1}^n \frac{ds}{s^{1+\varepsilon}}$$

In dem Intervall zwischen $(n-1)$ und n ist s stets kleiner als n . Ich vergrößere also den Werth des Bruches unter dem Integrationszeichen, wenn ich s schreibe statt n . Es ist mithin a fortiori:

$$R_n < C \int_{n-1}^n \frac{ds^\varepsilon}{s^{1+\varepsilon}} \quad \text{oder} \quad R_n < C \cdot \left(\frac{-\frac{1}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{s^\varepsilon}}{s=n-1} \right)_{s=n}$$

$$R_n < \frac{C}{\varepsilon} \left[\frac{1}{(n-1)^\varepsilon} - \frac{1}{n^\varepsilon} \right]$$

Ebenso wird dann auch:

$$R_{n+1} < \frac{C}{\varepsilon} \left[\frac{1}{n^\varepsilon} - \frac{1}{(n+1)^\varepsilon} \right]$$

u. s. f.

Durch Addition von n auf einander folgenden solchen Ungleichungen ergibt sich:

$$\sum_n^{n+n} R_n < \frac{C}{\varepsilon} \cdot \left[\frac{1}{(n-1)^\varepsilon} - \frac{1}{(n+n)^\varepsilon} \right]$$

Ist nun, wie vorausgesetzt, ε positiv (wenn auch noch so klein), so verschwindet für $n = \infty$ der zweite Bruch in der Parenthese auf der rechten Seite, und es wird:

$$\sum_n^\infty R_n < \frac{C}{\varepsilon(n-1)^\varepsilon}$$

C und ε sollten endliche angebbare Gröfsen sein; die rechte Seite ist also endlich. Wesentlich war im Beweis ferner, dafs ε positiv ist; in diesem Falle ist also die Summe der absoluten Werthe R_n aller Glieder vom n ten an endlich. Da nun die Summe der endlichen Zahl der dem n ten Gliede vorhergehenden Glieder sicher endlich ist, so ist in diesem Falle, wie oben behauptet, die Reihe absolut convergent.

Wäre aber $\varepsilon = 0$, so würde C/ε unendlich werden; und wäre ε negativ, so würde $1/(a+n)^\varepsilon$ für $n = \infty$ nicht nur nicht verschwinden, sondern ebenfalls unendlich werden. In beiden Fällen kann nicht geschlossen werden, dafs $\sum_n R_n$ unterhalb eines bestimmten endlichen Werthes bleibt. Die Bedingung:

$$R_n < \frac{C}{a^{1+\varepsilon}}$$

bedeutet in Worten, dafs die Glieder im Nenner eine höhere als die erste Potenz der Ordnungszahl tragen müssen; oder dafs sie schneller abnehmen müssen als die minus ersten Potenzen der Ordnungszahlen. Thun sie das, so ist, wie bewiesen, ihre Summe absolut convergent.

Wie verhält sich nun die FOURIER'sche Reihe dem angegebenen Kriterium gegenüber? Nach (60) und (62) waren ihre Coefficienten:

$$A_b = \frac{1}{L} \int_{-L}^{+L} f(x) \cos\left(\frac{b\pi x}{L}\right) dx \quad \text{und} \quad B_b = \frac{1}{L} \int_{-L}^{+L} f(x) \sin\left(\frac{b\pi x}{L}\right) dx$$

In der FOURIER'schen Reihe selbst sind diese Coefficienten zu multipliciren mit:

$$\cos\left(\frac{b\pi x}{L}\right) \quad \text{bezw. mit} \quad \sin\left(\frac{b\pi x}{L}\right)$$

also mit Factoren, deren absoluter Werth stets ≤ 1 ist. Betrachten wir daher statt der FOURIER'schen Reihe selbst die Reihe ihrer Coefficienten A_b und B_b , so convergirt erstere a fortiori absolut, wenn dies für letztere nachgewiesen ist.

Wir denken uns die Theil-Reihe der B_b mit $i = \sqrt{-1}$ multiplicirt, zur Theil-Reihe der A_b addirt und je zwei Glieder mit gleicher Ordnungszahl b zusammengefasst; dann erhalten wir Exponentialfunctionen mit imaginären Exponenten; das Operiren mit solchen ist bedeutend einfacher als das mit den trigonometrischen Functionen. Die auftretenden Exponentialfunctionen lauten:

$$\cos\left(\frac{b\pi x}{L}\right) + i \sin\left(\frac{b\pi x}{L}\right) = e^{\frac{ib\pi x}{L}}$$

Wir bilden zunächst:

$$\frac{d}{dx} \left(f(x) e^{\frac{ib\pi x}{L}} \right) = \frac{df}{dx} e^{\frac{ib\pi x}{L}} + f(x) \cdot \frac{ib\pi}{L} \cdot e^{\frac{ib\pi x}{L}}$$

woraus durch Multiplication mit dx und Integration von $-L$ bis $+L$:

$$\frac{\int_{x=-L}^{x=+L} f(x) \cdot e^{\frac{ib\pi x}{L}} dx}{\int_{x=-L}^{x=+L} dx} = \int_{-L}^{+L} \frac{df}{dx} e^{\frac{ib\pi x}{L}} dx + \frac{ib\pi}{L} \int_{-L}^{+L} f(x) e^{\frac{ib\pi x}{L}} dx \quad (64)$$

Indem die Integration auf der linken Seite ausgeführt wurde, ist stillschweigend vorausgesetzt, daß $f(x)$ zwischen $-L$ und $+L$ stetig ist. Anderenfalls ist das Intervall der Integration zu teilen und es sind auch noch die Zwischenwerthe von $f(x)$ an den Sprungstellen zu berücksichtigen. Wir nehmen zuerst an, daß $f(x)$ in der That im ganzen Intervall stetig sei.

Ferner ist, wie auf Seite 84 (oben) aus einander gesetzt, $f(x)$ periodisch mit der Periode $2L$; dasselbe trifft für die Exponentialfunction zu; also werden die Werthe für die obere und die untere Grenze auf der linken Seite der letzten Gleichung einander gleich, und es wird:

$$\frac{1}{L} \int_{-L}^{+L} f(x) e^{\frac{ib\pi x}{L}} dx = - \frac{1}{ib\pi} \int_{-L}^{+L} \frac{df}{dx} e^{\frac{ib\pi x}{L}} dx$$

Trenne ich nun auf beiden Seiten reelles und imaginäres, so finde ich:

$$A_b = \frac{1}{L} \int_{-L}^{+L} f(x) \cos\left(\frac{b\pi x}{L}\right) dx = - \frac{1}{b\pi} \int_{-L}^{+L} \frac{df}{dx} \cdot \sin\left(\frac{b\pi x}{L}\right) dx \quad (65)$$

und einen analogen Ausdruck für die Coefficienten B_b .

Wenn nun $\frac{df}{dx}$ überall endlich (oder höchstens integrirbar unendlich, siehe Seite 47) und stetig oder nur an einzelnen Stellen unstetig ist, so kann ohne weiteres noch einmal partiell integrirt werden, und es wird:

$$A_b = \frac{L}{b^2 \pi^2} \cdot \frac{\int_{x=-L}^{x=+L} \frac{df}{dx} \cos\left(\frac{b\pi x}{L}\right) dx}{\int_{x=-L}^{x=+L} dx} - \frac{L}{b^2 \pi^2} \int_{-L}^{+L} \frac{d^2 f}{dx^2} \cdot \cos\left(\frac{b\pi x}{L}\right) dx \quad (66)$$

Bilde ich $\frac{df}{dx}$ aus dem Ausdrucke (54)

$$f(x) = \sum_a' A_a \cos\left(\frac{a\pi}{L}x\right) + \sum_a B_a \sin\left(\frac{a\pi}{L}x\right)$$

so ist offenbar, daß auch $\frac{df}{dx}$ eine nach x periodische Function von der Periode $2L$ ist. Also verschwindet wieder das erste Glied auf der rechten Seite, wenn $\frac{df}{dx}$ stetig ist. Physikalisch ist aber der Fall sehr wohl möglich, daß $\frac{df}{dx}$ Sprünge macht; z. B. wenn die Curve für die Temperatur als Ordinate zu x als Abscisse zwar durchaus continuirlich ist, aber eine Ecke bildet. In diesem Falle ist in dem ersten Gliede der rechten Seite von (66) für eine solche Ecke, die etwa bei $x = \xi$ liege, das Intervall zu unterbrechen:

$$\frac{L}{b^2\pi^2} \left\{ \frac{\frac{df}{dx} \cdot \cos\left(\frac{b\pi x}{L}\right)}{x = -L} + \frac{\frac{df}{dx} \cdot \cos\left(\frac{b\pi x}{L}\right)}{x = +L} \right\}$$

Es bleiben dann in A_b Glieder, die das Quadrat der Ordnungszahl b im Nenner tragen. Eine Reihe von solchen A_b ist aber, wie wir sahen, absolut convergent.

Ist nun aber auch noch $\frac{df}{dx}$ überall stetig, so verschwindet das erste Glied der rechten Seite von (66) völlig; auf das allein noch übrig bleibende Integral kann nochmals partielle Integration angewendet werden, und es treten in A_b nur Glieder auf, die mindestens die dritte Potenz der Ordnungszahl b im Nenner tragen; die Reihe convergirt also noch schneller. Fährt man in dieser Weise fort, so sieht man: je mehr weitere Differentialquotienten von $f(x)$ noch stetig sind, um so schneller convergirt die Reihe der A_b .

Alles über die Coefficienten A_b Gesagte gilt offenbar ebenso für die B_b . A fortiori gilt es für die Glieder der FOURIER'schen Reihe selbst, in welcher die Coefficienten A und B noch multiplicirt sind mit cosinus und sinus.

Wir haben also das Resultat: wenn nur die darzustellende Function $f(x)$ selbst stetig ist, convergirt die FOURIER'sche Reihe absolut, einerlei ob die Ableitungen von $f(x)$ stetig sind; sie con-

vergirt um so schneller, je weiter hinauf die Ableitungen von $f(x)$ ebenfalls stetig sind.

In dem Falle aber, daß $f(x)$ selbst Sprünge macht, verschwindet die linke Seite von (64) nicht; sondern es bleiben die Beiträge von der Unterbrechung der Integration an der Discontinuitätsstelle. Diese Beiträge treten dann auch neben dem Integral auf der rechten Seite von (65) mit dem Factor $\frac{1}{b\pi}$ auf; auf sie erstreckt sich nicht

diejenige Umformung durch partielle Integration, welche zu (66) führt. Es bleiben dann also in A_b solche Glieder, die die erste Potenz der Ordnungszahl b im Nenner enthalten; eine Reihe von solchen ist aber, wie wir sahen, nicht absolut convergent.

Es ist in der That von vornherein klar, daß an den Sprungstellen selbst, an denen die Function zwei Werthe hat, sie nicht durch eine Reihe dargestellt werden kann, die zu einem Werth hin convergirt. Sind solche Discontinuitätsstellen vorhanden, so convergirt die FOURIER'sche Reihe aber auch an allen anderen Stellen nicht mehr absolut, wie soeben bewiesen. Die Coefficienten A_b und B_b treten in den FOURIER'schen Reihen mit den Cosinus und Sinus der Vielfachen von $\frac{\pi x}{L}$ multiplicirt auf, welche theils positiv,

theils negativ sind. Wenn daher auch die FOURIER'schen Reihen für Functionen mit Sprungstellen zwar nicht absolut convergent sind, so können sie doch bedingt convergent sein. In der That stellen dann die FOURIER'schen Reihen noch bis zu beliebiger Nähe an die Sprungstelle heran die gegebenen Functionswerthe richtig dar, wie weiter unten gezeigt werden soll. Jedoch muß dann die Summation der Glieder in der Reihenfolge geschehen, wie sie durch die Ordnungszahlen a vorgeschrieben ist; es dürfen aber nicht Glieder mit höherer Ordnungszahl vorweggenommen werden zwischen die mit niederer. Diese Vorschrift hat physikalisch keinen Sinn; denn es kann niemals in den physikalischen Bedingungen eine Bestimmung liegen für die Ordnung, in welcher man die Glieder der Reihe addiren muß. Man sieht deshalb zunächst noch nicht ein, weshalb man die FOURIER'sche Reihe, wenn sie nur bedingt convergirt, nicht mit anderer Reihenfolge der Glieder summiren sollte, wodurch man einen anderen Werth für ihre Summe erhalten würde.

Auch über diese Schwierigkeit kommt man hinweg wenn man sich klar macht, was aus den in gegebenen Anfangszuständen etwa auftretenden Discontinuitäten im weiteren Verlaufe der Erscheinung wird. Bei der Temperatur kann z. B., wie bei dem auf Seite 34

bereits erwähnten Falle, daß ein kalter und ein warmer Körper plötzlich mit einander in Berührung gebracht werden, im ersten Augenblick ein Temperatursprung anzunehmen sein; aber sobald nur ein Augenblick des Austausches durch Leitung vorübergegangen ist, ist die Temperatur schon continuirliche Function der Coordinaten. Dann könnte man so vorgehen, daß man diese Temperaturvertheilung ganz unmittelbar hinter dem ersten Augenblick als gegebenen Anfangszustand betrachtet. Da in diesem dann die Temperatur keine Discontinuitäten mehr darbietet, muß dann auch die sie darstellende FOURIER'sche Reihe absolut convergiren. Analytisch ausgedrückt: Wenn wir in der FOURIER'schen Reihe für ϑ , Gleichung (54),

$$t=0$$

die Coefficienten berechnen für Anfangszustände mit Unstetigkeiten, so ist zwar diese Reihe nicht absolut convergent. Betrachten wir die Reihe (54) aber als Grenzfall von (53) für sehr kleine, aber doch von Null verschiedene Werthe von t , so ist die darzustellende Function stetig, und entsprechend muß auch die Reihe absolut convergent sein für jeden noch so kleinen Werth von t , wenn er nur nicht absolut gleich Null ist. [Daß in der That die durch (53) definirten Reihen unter allen Umständen absolut convergent sind, und zwar infolge des Hinzutritts der Exponentialfunction e^{n^2at} zu den Gliedern der FOURIER'schen Reihe, werden wir im nächsten Paragraphen noch direct zeigen. Und zwar gilt das für jeden positiven, wenn auch noch so kleinen Werth der Zeit t . A. d. H.] Mit dem Grenzwert, den diese Reihe für unendlich kleines t liefert, muß der Werth der bedingt convergirenden Reihe bei t absolut = 0 übereinstimmen; dadurch sind die Zweifel über deren Werth gehoben.

Mit der Bedingung für die absolute Convergenz hängt auch die schon auf Seite 84 aufgestellte Vorschrift zusammen, daß

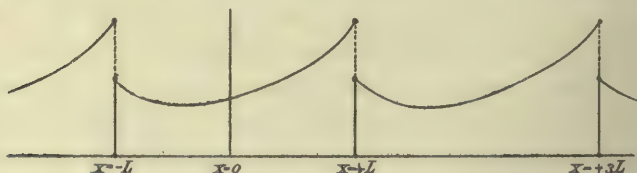


Fig. 8.

das $f(x)$, wie dort in Figur 5 gezeichnet, über die halbe Periode von $x = 0$ bis $x = L$ hinaus auf der Seite der negativen x so fortgesetzt wird, daß es zu Anfang und am Ende der Periode von $2L$

dieselben Werthe hat. Wenn das nicht der Fall wäre, wie in folgender Fig. 8, so würde $f(x)$, wenn wir seine Werthe durch Wiederholung der Periode nach beiden Seiten hin fortsetzen, an den Stellen $x = -L$, $x = +L$, u. s. f. jedesmal einen Sprung machen. Dann würde es auch nicht durch eine absolut convergente FOURIER'sche Reihe darstellbar sein; wohl aber, wenn es jener Vorschrift gemäß fortgesetzt wird, und auch sonst keine Unstetigkeitsstellen in $f(x)$ vorhanden sind. Aus entsprechenden Gründen musste in Anknüpfung an Gleichung (63) für die Functionen, die allein durch Sinus darstellbar sein sollten, verlangt werden, daß sie am Ende jeder halben Periode den Werth Null annehmen, wenn wenigstens die Reihe absolut convergiren soll.

§ 27. Beweis der richtigen Darstellung gegebener Functionen durch Fourier'sche Reihen.¹⁾

Wir haben nun bewiesen, daß in der Mehrzahl der physikalisch vorkommenden Fälle die FOURIER'schen Reihen absolut convergiren; und daß in den Ausnahmefällen, in denen sie nur bedingt convergiren, sie als Grenzfall von absolut convergenten Reihen betrachtet werden können. Es fragt sich aber noch, ob die Reihe mit den Coefficienten, wie wir sie fanden, auch gerade zu den vorgeschriebenen Werthen von $f(x)$ hin convergirt. Es soll hierfür der von Sir WILLIAM THOMSON angegebene Beweis erbracht werden, der zugleich zeigt, daß auch in den Fällen bedingten Convergirens der FOURIER'schen Reihen sie in der Reihenfolge der Ordnungszahlen summirt den richtigen Werth geben.

Für die Coefficienten A_n und B_n setzen wir ihre Werthe nach (60), (61), (62) ein; nennen aber die Integrationsvariable in ihnen s ; dann wird also behauptet, es sei:

$$f(x) = \frac{1}{2L} \int_{-L}^{+L} f(s) ds + \sum_{n=1}^{n=\infty} \left\{ \frac{1}{L} \cos\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \cdot \int_{-L}^{+L} f(s) \cos\left(\frac{n\pi s}{L}\right) ds \right. \\ \left. + \sum_{n=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{L} \sin\left(\frac{n\pi x}{L}\right) \cdot \int_{-L}^{+L} f(s) \sin\left(\frac{n\pi s}{L}\right) ds \right\} \right\} \quad (67)$$

Wir fassen zuerst den Fall ins Auge, daß die nach n zu nehmenden Summen absolut convergent sind. Die Integrale sind ebenfalls

¹⁾ Wie der vorige Paragraph nach dem Notizbuch ausgearbeitet. A. d. H.

Summen, deren Werth von der Reihenfolge der Summation unabhängig und ein ganz bestimmter endlicher ist, wenn:

$$\int_{-L}^{+L} f(s) ds$$

endlich ist, wenn also der Mittelwerth von $f(s)$ endlich ist, was in den physikalischen Problemen immer erfüllt ist. Daher kann die Reihenfolge von Summation und Integration vertauscht werden, und die rechte Seite von (67) wird:

$$\left. \begin{aligned} \frac{1}{2L} \int_{-L}^{+L} f(s) ds \left[1 + 2 \sum_{a=1}^{\infty} \left\{ \cos \frac{a\pi x}{L} \cos \frac{a\pi s}{L} + \sin \frac{a\pi x}{L} \sin \frac{a\pi s}{L} \right\} \right] \\ = \frac{1}{2L} \int_{-L}^{+L} f(s) ds \left[1 + 2 \sum_{a=1}^{\infty} \cos \frac{a\pi(x-s)}{L} \right] \end{aligned} \right\} (67a)$$

In dieser Form läßt sich die Summirung der Reihe wirklich ausführen und ergibt in der That den Werth $f(x)$; die Ableitung gilt dann aber zunächst nur für den Fall der absoluten Convergenz. Um den Fall der bedingten Convergenz von vorneherein mit zu umfassen, fügte Sir WILLIAM THOMSON in jedes Glied einen Factor ein, der die Reihe absolut convergent macht, und den er schliesslich wieder gleich 1 setzen kann. Es sei ε ein positiver echter Bruch. Dann setzen wir analog (67):

$$\left. \begin{aligned} f(x, \varepsilon) = \frac{1}{2L} \int_{-L}^{+L} f(s) ds + \sum_{a=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{L} \cos \left(\frac{a\pi x}{L} \right) \cdot \varepsilon^a \cdot \int_{-L}^{+L} f(s) \cdot \cos \left(\frac{a\pi s}{L} \right) ds \right\} \\ + \sum_{a=1}^{\infty} \left\{ \frac{1}{L} \sin \left(\frac{a\pi x}{L} \right) \cdot \varepsilon^a \cdot \int_{-L}^{+L} f(s) \cdot \sin \left(\frac{a\pi s}{L} \right) ds \right\} \end{aligned} \right\} (68)$$

Wir müssen dann beweisen, daß das so definirte $f(x, \varepsilon)$ für $\varepsilon = 1$ gleich $f(x)$ wird. — Die beiden in (68) vorkommenden Summen nach a sind absolut convergent, selbst wenn $f(s)$ Discontinuitätsstellen hat; denn:

$$\frac{1}{L} \cdot \cos \left(\frac{a\pi x}{L} \right) \cdot \int_{-L}^{+L} f(s) \cdot \cos \left(\frac{a\pi s}{L} \right) ds$$

ist unter allen Umständen kleiner als:

$$\frac{1}{L} \int_{-L}^{+L} f(s) \cdot ds$$

wofür wir C schreiben wollen. C ist aber endlich, wenn nur, wie vorauszusetzen, $f(s)$ endlich (oder selbst integrirbar unendlich) ist, mag letzteres auch discontinuirlich sein. Die in (68) vorkommenden Summen nach a sind also kleiner als:

$$\sum_{a=1}^{\infty} C \varepsilon^a$$

oder a fortiori kleiner als:

$$\sum_{a=0}^{\infty} C \varepsilon^a$$

oder, da $0 < \varepsilon < +1$, auch kleiner als:

$$C \cdot \frac{1}{1 - \varepsilon}$$

Durch Einfügung der Factoren ε^a sind also die Reihen jedenfalls absolut convergent geworden.¹⁾

¹⁾ Die Einfügung der Factoren ε^a entspricht ganz dem, daß wir nicht den Augenblick $t = 0$, sondern einen unendlich wenig späteren betrachten. Wie wir im vorigen Paragraphen auf Seite 94 sahen, sind dann bereits alle Discontinuitäten, die ursprünglich in $f(x)$ vorhanden gewesen sein können, verschwunden. An Stelle der Reihe (54) tritt dann (53), aber für sehr kleine Werthe von t . Die Glieder von (53) enthalten die Factoren $e^{n_a t}$, wo nach den der Gleichung (48) vorangeschickten Definitionsgleichungen:

$$n_a = n_0 + (n_1 - n_0) a^2$$

Es wird also:

$$e^{n_a t} = e^{n_0 t} \cdot e^{(n_1 - n_0) a^2 t}$$

$e^{n_0 t}$ ist ein von der Ordnungszahl unabhängiger Factor, mit dem alle Glieder der ganzen Reihe in gleicher Weise multiplicirt sind, so daß er an der Convergenz nichts ändert. Ferner ist $(n_1 - n_0) = -\frac{k}{c \cdot s} \cdot \frac{\pi^2}{L^2}$ negativ; also $e^{(n_1 - n_0) t}$ für endliche t kleiner als 1, und convergirt, wenn wir schließlic $t = 0$ werden lassen zum Werthe 1, wie obiges s . Es wäre also:

$$e^{(n_1 - n_0) a^2 t} = s^{a^2}$$

Diese Factoren, die in (53) hinzutreten, erhöhen aber wegen des Exponenten a^2 die Convergenz der Reihe (54) noch stärker, als die Factoren ε^a , die wir in (68) gegenüber (67) hinzugefügt haben, und die diese Reihe jedenfalls schon absolut convergent machten. Es folgt also a fortiori, daß (53) absolut convergent ist für jeden noch so kleinen Werth der Zeit t . In diesem Sinne ist also die Hinzufügung der Factoren ε^a in physikalischer Beziehung dem Verfahren analog, daß wir nicht von vornherein den Moment $t = 0$ betrachten, sondern t von kleinen Werthen anfangend erst am Schlusse der Betrachtung verschwinden lassen.

A. d. H.

Ebenso wie wir vorhin in (67) die Reihenfolge von Summation und Integration vertauschen konnten, dürfen wir dies also auch in (68) thun, und erhalten in derselben Weise jetzt:

$$f(x, \varepsilon) = \frac{1}{2L} \int_{-L}^{+L} f(s) ds \left[1 + 2 \sum_{a=1}^{\infty} \varepsilon^a \cdot \cos \frac{a \pi (x-s)}{L} \right]$$

und indem wir $2 \cos \omega = e^{i\omega} + e^{-i\omega}$ benutzen:

$$\begin{aligned} f(x, \varepsilon) &= \frac{1}{2L} \int_{-L}^{+L} f(s) ds \cdot \left[1 + \sum_{a=1}^{\infty} \varepsilon^a \cdot e^{\frac{a \pi i (x-s)}{L}} + \sum_{a=1}^{\infty} \varepsilon^a e^{-\frac{a \pi i (x-s)}{L}} \right] \\ &= \frac{1}{2L} \int_{-L}^{+L} f(s) ds \cdot \left[-1 + \sum_{a=0}^{\infty} \varepsilon^a \cdot e^{\frac{a \pi i (x-s)}{L}} + \sum_{a=0}^{\infty} \varepsilon^a e^{-\frac{a \pi i (x-s)}{L}} \right] \end{aligned}$$

Nun ist auch für complexe x :

$$\sum_{a=0}^n x^a = \frac{1-x^{n+1}}{1-x}$$

und wenn der Modul von x kleiner als 1 ist:

$$\sum_{a=0}^{\infty} x^a = \frac{1}{1-x}$$

Bei den in der letzten Form von $f(x, \varepsilon)$ vorkommenden Summen ist ε der Modul, also in der That kleiner als 1, und es wird mithin:

$$f(x, \varepsilon) = \frac{1}{2L} \int_{-L}^{+L} f(s) ds \left[-1 + \frac{1}{1-\varepsilon \cdot e^{\frac{\pi(x-s)}{L}i}} + \frac{1}{1-\varepsilon \cdot e^{-\frac{\pi(x-s)}{L}i}} \right]$$

Die eckige Klammer unter dem Integralzeichen wird:

$$\begin{aligned} & -1 + \frac{2 - \varepsilon \cdot \left\{ e^{\frac{\pi(x-s)}{L}i} + e^{-\frac{\pi(x-s)}{L}i} \right\}}{1 - \varepsilon \cdot \left\{ e^{\frac{\pi(x-s)}{L}i} + e^{-\frac{\pi(x-s)}{L}i} \right\}} + \varepsilon^2 \\ &= -1 + \frac{2 - 2\varepsilon \cos \frac{\pi \cdot (x-s)}{L}}{1 - 2\varepsilon \cos \frac{\pi(x-s)}{L} + \varepsilon^2} = \frac{1 - \varepsilon^2}{(1 - \varepsilon)^2 + 4\varepsilon \sin^2 \frac{\pi(x-s)}{2L}} \end{aligned}$$

Dies eingesetzt wird:

$$f(x, \varepsilon) = \frac{1}{2L} \int_{-L}^{+L} f(s) ds \cdot \frac{(1 - \varepsilon) \cdot (1 + \varepsilon)}{(1 - \varepsilon)^2 + 4\varepsilon \sin^2 \frac{\pi(x-s)}{2L}}$$

Lasse ich nun ε sich der 1 nähern, so verschwindet der Integrandus, aufer wenn der Nenner des Bruches ebenfalls unendlich klein ist, d. h. wenn s unendlich wenig von x verschieden ist. Von dem ganzen Integrationsinterwall liefert also nur das unendlich kleine Gebiet, wo s sehr nahe $= x$ ist, einen von Null verschiedenen Beitrag; es ist dann auch $f(s)$ nahe gleich $f(x)$ und kann s gegenüber in dem sehr kleinen Gebiet als constant betrachtet werden; ferner wird der Sinus des sehr kleinen Argumentes gleich dem Bogen; und bei Vernachlässigung von Gröfsen, die gegen $(1 - \varepsilon)$ und $(x - s)$ unendlich klein höherer Ordnung sind, wird:

$$\lim_{\varepsilon=1} f(x, \varepsilon) = \frac{f(x)}{2L} \int_{-L}^{+L} ds \cdot \frac{2 \cdot (1 - \varepsilon)}{(1 - \varepsilon)^2 + \frac{\pi^2(x-s)^2}{L^2}}$$

Da bei ε nahe $= 1$ doch nur die Werthe von s sehr nahe bei x etwas zum Integral beitragen, kann die Integration auch von $-\infty$ bis $+\infty$ erstreckt werden. Setze ich ferner:

$$\frac{\pi(s-x)}{L(1-\varepsilon)} = \xi$$

so wird:

$$\lim_{\varepsilon=1} f(x, \varepsilon) = \frac{f(x)}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\xi}{1+\xi^2} = \frac{f(x)}{\pi} \cdot \frac{\text{arc tg } \xi}{\xi=-\infty}^{\xi=+\infty}$$

und schliesslich:

$$\lim_{\varepsilon=1} f(x, \varepsilon) = f(x)$$

Damit ist also bewiesen, dafs die FOURIER'sche Reihe in der That zu den gegebenen Functionswerthen hin convergirt. Der Beweis beruht wesentlich auf der Eigenschaft, dafs der nach s zu integrende Ausdruck:

$$\frac{1 - \varepsilon}{(1 - \varepsilon)^2 + \frac{\pi^2(s-x)^2}{L^2}}$$

für $s = x$ ein Maximum hat $= \frac{1}{1 - \varepsilon}$; dafs dieses Maximum um so gröfser ist, je näher $\varepsilon = 1$ ist; dafs aber der Werth des von $-\infty$ bis $+\infty$ erstreckten Integrals unabhängig ist von ε und auch für $\varepsilon = 1$

denselben Werth behält. Der Beweis gilt auch in dem Falle, daß $f(x)$ Discontinuitäten aufweist; nur darf beim Uebergange vom $f(x, \varepsilon)$ zu $\lim_{\varepsilon=1} f(x, \varepsilon)$ unter dem Integralzeichen nicht mehr $f(s) = f(x)$ gesetzt werden für dasjenige $x = x_1$, für welches $f(x)$ den Sprung macht. Vielmehr muß dann an dieser Stelle das Intervall der Integration nach s getheilt werden. Für die Werthe von s kleiner als x_1 tritt dann $f(x_1 - \delta)$ vor das Integralzeichen; für die Werthe von s größer als x_1 dagegen $f(x_1 + \delta)$, wo δ eine kleine Größe. Es wird dann:

$$\begin{aligned} \lim_{\varepsilon=1} f(x_1, \varepsilon) &= \frac{f(x_1 - \delta)}{L} \int_{-L}^{x_1} ds \frac{(1 - \varepsilon)}{(1 - \varepsilon)^2 + \frac{\pi^2 (x_1 - s)^2}{L^2}} \\ &+ \frac{f(x_1 + \delta)}{L} \int_{x_1}^{+L} ds \frac{(1 - \varepsilon)}{(1 - \varepsilon)^2 + \frac{\pi^2 (x_1 - s)^2}{L^2}} \\ &= \frac{f(x_1 - \delta)}{\pi} \cdot \frac{\frac{\varepsilon=0}{\varepsilon=-\infty} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{x}{L} + \frac{\varepsilon=+\infty}{\varepsilon=0} \operatorname{arc} \operatorname{tg} \frac{x}{L}}{\pi} \\ &= \frac{f(x_1 - \delta) + f(x_1 + \delta)}{2} \end{aligned}$$

Für eine Sprungstelle liefert die FOURIER'sche Reihe also den Mittelwerth der beiden Functionswerthe. Wir wissen, daß FOURIER'sche Reihen, die Functionen mit Sprungstellen wiedergeben sollen, nicht absolut convergente Reihen sind; summirt man die Glieder aber, wie in vorstehendem Beweis, in der Reihenfolge der Ordnungszahlen, so giebt die Summe außerhalb der Sprungstellen auch dann noch die vorgeschriebenen Functionswerthe richtig wieder, und in der Sprungstelle selbst den Mittelwerth der beiden Functionswerthe.

Sechstes Kapitel.

Temperaturwellen in einem Medium, dessen ebene Endfläche wechselnd erwärmt wird.

§ 28. Lösung des Problems mit Berücksichtigung der seitlichen Wärmeabgabe bei Stäben.

In einem weiteren interessanten und wichtigen Fall haben wir im Wesentlichen auch nur Leitung in einer geraden Richtung,

können also die Differentialgleichung (39) anwenden, in welcher, wenn äufsere Wärmeabgabe nicht stattfindet, $h = 0$ gesetzt werden kann. Letzteres würde zutreffen bei einem Körper, der in allen zur Richtung des Wärmestroms senkrechten Seitenrichtungen, unseren bisherigen y - und x -Richtungen, unendlich ausgedehnt ist. Begrenzt sei dann der Körper nur von einer freien Oberfläche, einer Ebene senkrecht zur x -Richtung, etwa der Ebene $x = 0$, an welcher von aufsen her Temperaturschwankungen hervorgebracht werden können. Von dieser Aufsenfläche erstreckt sich der Körper nach der positiven x -Richtung hin ebenfalls bis zu sehr grossen Entfernungen. Dies wäre Alles der Fall bei den oberflächlichen Schichten der Erde, bei welchen tägliche und jährliche Temperaturschwankungen der Aufsenfläche durch die Sonnenstrahlen bewirkt werden; in Folge dessen werden bis zu einem gewissen Grade auch die tieferen Schichten erwärmt. Diese Form der Wärmebewegung spielt eine grosse Rolle in der Geologie und in der Physik der Erde, weil aus ihr Schlüsse gezogen werden können auf das Leitungsvermögen der Erde.

Außerdem hängt in den wesentlichen Punkten mit demselben Leitungsproblem zusammen eine Methode, welche von A. J. ÅNGSTRÖM¹⁾ gebraucht wurde zu Untersuchungen des Leitungsvermögens von Stäben. Er benutzte einen sehr langen Stab in einer Anordnung, welche derjenigen von G. WIEDEMANN und FRANZ (siehe Fig. 4, Seite 72) ganz gleich ist bis auf den Punkt, daß das aus der Hülle H herausragende Ende E des Stabes abwechselnd in gleichen Zwischenräumen höheren und tieferen Temperaturen ausgesetzt wird, indem man es z. B. eine Minute lang mit siedendem Wasser, eine zweite Minute lang mit Eis in Berührung bringt, und damit weiter wechselt in denselben regelmässigen Zwischenzeiten. So erzeugt man an dem äusseren Ende eine Reihe von Temperaturschwankungen, die von ihm her eindringen in den Stab hinein, wie in dem anderen Falle in die Tiefe der Erde. Sie pflanzen sich, wie wir sehen werden, in der Form von Temperaturwellen fort, die aber in ihrer Amplitude sehr schnell abnehmen. ÅNGSTRÖM bestimmte für seine Stäbe aus Messung der Wellenlänge, die durch gegebenes Tempo hervorgebracht wird, und aus dem Abnahmegrad der Amplitude die beiden Constanten: k die der inneren Leitung und h die der Ausstrahlung.

Beide Fälle des Temperaturverlaufs sind gegeben durch die

¹⁾ A. J. ÅNGSTRÖM, Pogg. Ann. d. Physik u. Ch. Bd. 114, 1861; Bd. 118, 1863; Bd. 123, 1864.

Differentialgleichung (39), und da bei ÅNGSTRÖM'S Methode äußere Wärmeabgabe stattfand, soll der Allgemeinheit halber h zunächst nicht $= 0$ gesetzt werden. Als Nullpunkt der Temperatur ist in (39) die constante Temperatur ϑ_{∞} der Hülle genommen. Da ϑ jetzt eine periodische Function der Zeit sein soll, muß das n im Exponenten der Lösung (40) imaginär werden; setzen wir also:

$$n = i \nu$$

dann wird:

$$e^{nt} = e^{i\nu t} = \cos(\nu t) + i \sin(\nu t)$$

Für $x = 0$, also in der Außenfläche, wird:

$$\vartheta_{x=0} = A (\cos(\nu t) + i \sin(\nu t)) \quad (69)$$

$\vartheta_{x=0}$ kann gleich dem reellen, oder gleich dem imaginären (durch i dividirten) Theile oder gleich einer Superposition beider gesetzt werden.

Es wird in der That, wie vorgeschrieben, $\vartheta_{x=0}$ eine periodische Function der Zeit; und zwar ist eine Periode vollendet, wenn das Argument νt der trigonometrischen Functionen um 2π , oder wenn t um:

$$T = \frac{2\pi}{\nu} \quad (70)$$

gewachsen ist. Für die periodische Erwärmung und Abkühlung der Außenfläche ist also T die „Schwingungsdauer“ und ν die „Schwingungszahl“ (aber in 2π Zeiteinheiten).

Um das in (40) vorkommende l zu berechnen, müssen wir in (41) $n = i\nu$ einführen, wodurch wir erhalten:

$$l^2 = \frac{h \cdot p}{k \cdot q} + \frac{i \cdot \varepsilon \nu}{k} i$$

Die rechte Seite bringen wir auf die Form:

$$\sigma^2 (\cos 2\beta + i \sin 2\beta) = \sigma^2 e^{2i\beta}$$

indem wir setzen:

$$\frac{h \cdot p}{k \cdot q} = \sigma^2 \cos 2\beta \quad \frac{c \cdot \varepsilon \nu}{k} = \sigma^2 \sin 2\beta$$

woraus folgt:

$$\sigma^2 = + \sqrt{\left(\frac{h \cdot p}{k \cdot q}\right)^2 + \left(\frac{c \cdot \varepsilon \cdot \nu}{k}\right)^2} \quad \operatorname{tg} 2\beta = \frac{c \cdot \varepsilon \cdot \nu \cdot q}{h \cdot p} \quad (71)$$

Dann können wir die Wurzel aus dem complexen Werth von l^2 ziehen und finden:

$$l = \sigma \cdot e^{i\beta} = \sigma (\cos \beta + i \sin \beta)$$

wo:

$$\sigma = \pm \sqrt[4]{\left(\frac{h \cdot p}{k \cdot q}\right)^2 + \left(\frac{c \varepsilon v}{k}\right)^2} \quad (71a)$$

oder der kürzeren Schreibweise halber:

$$l = m + i \mu$$

wo:

$$m = \sigma \cos \beta \quad \text{und} \quad \mu = \sigma \sin \beta \quad (72)$$

Wir erhalten also für ϑ aus (40):

$$\begin{aligned} \vartheta &= A e^{n t + l x} = A e^{i \nu t + (m + i \mu) x} \\ &= A e^{m x + i(\mu x + \nu t)} \\ &= A e^{m x} \cdot [\cos(\mu x + \nu t) + i \sin(\mu x + \nu t)] \end{aligned}$$

Damit haben wir zunächst zwei Lösungen mit zwei verschiedenen willkürlichen Constanten A und B :

$$\left. \begin{aligned} \text{und} \quad \vartheta &= A e^{m x} \cos(\mu x + \nu t) \\ \vartheta &= B e^{m x} \sin(\mu x + \nu t) \end{aligned} \right\} (73)$$

Wenn ich noch setze, was immer möglich ist:

$$A = C \sin \gamma \quad B = C \cos \gamma$$

wo C und γ zwei an Stelle von A und B tretende willkürliche Constante sind, so wird die Superposition der beiden einzelnen ϑ :

$$\vartheta = C e^{m x} \sin(\mu x + \nu t + \gamma) \quad (74)$$

Für $x = 0$ wird speciell:

$$\vartheta_{x=0} = C \sin(\nu t + \gamma) \quad (75)$$

Die Werte von $\vartheta_{x=0}$ schwanken zwischen $+C$ und $-C$ hin und her; C ist also die Amplitude der Temperaturoscillationen an der Grenzfläche. Durch γ ist, wie ersichtlich, die Phase innerhalb einer Periode bestimmt, in welcher Phase sich ϑ zu dem willkürlich festzusetzenden Anfangspunkt der Zeit, $t = 0$, befindet. Das Integral (74) entspricht dem Falle, daß die durch (75) gegebene periodische Temperatur des Endes wie eine einfache Sinusfunction mit der Zeit

verändert wird. Der Mittelwerth von $\vartheta_{x=0}$ ist Null, oder, nach der in (39) festgesetzten Annahme des Nullpunkts ist jener Mittelwerth gleichzusetzen der Temperatur ϑ_a der Hülle, gegen welche der Stab strahlt. Bei (74) und (75) würden wir also anzunehmen haben, daß zwar ursprünglich (etwa für $t = -\infty$) irgend welche Temperaturdifferenzen des Stabes in sich und gegen die Hülle vorhanden gewesen sein können, daß diese allein genommen sich aber nach dem Satz vom Ausgleich der Unterschiede (§ 16) bis zur constanten Temperatur $\vartheta_a = 0$ ausgeglichen hätten, so daß nur noch durch die Wirkung der künstlichen periodischen Erwärmungen der Fläche $x = 0$ überhaupt Abweichungen von dieser Mitteltemperatur auftreten.

Der in (74) auftretende sinus fällt unter die allgemeine Form einer Function von $(x + at)$, wo a ein von x und t unabhängiger Coefficient ist. Dies sieht man sogleich, wenn man das Argument in der Weise: $\mu(x + \frac{v}{\mu}t) + \gamma$ schreibt. Solche Ausdrücke bedeuten, wie gezeigt werden soll, ein System von neben einander liegenden Functionswerthen, welche bei wachsender Zeit fortschreiten mit der Geschwindigkeit a , in unserem Falle $= \frac{v}{\mu}$, und zwar in der negativen $x =$ Richtung, wenn der Werth von a positiv ist. Das Argument $(x + at)$ bleibt nämlich ungeändert, wenn t um τ wächst, und gleichzeitig x um ξ abnimmt in einem solchen Verhältnis, daß $\xi = a\tau$. Es wird dann also auch:

$$f[x - \xi + a(t + \tau)] = f(x + at)$$

Derselbe Functionswerth, der zur Zeit t an der Stelle x vorhanden ist, ist also zur späteren Zeit $(t + \tau)$ an der Stelle $(x - \xi)$ vorhanden, wenn $\xi = a\tau$ ist. Dies gilt für beliebige Werthe von τ , wenn nur bei wachsendem τ zugleich ξ wächst und zwar stets proportional τ mit der Geschwindigkeit $\frac{\xi}{\tau} = a$. Der ins Auge gefasste Functionswerth schreitet also ungeändert in der negativen x -Richtung mit constanter Geschwindigkeit fort. Dasselbe gilt für den Werth der Function bei jedem beliebigen x ; alle neben einander liegenden Functionswerthe rücken als Ganzes von übrigens unveränderter Form vor nach der negativen x -Richtung mit der Geschwindigkeit a . Hätten wir eine Function von $(x - at)$, so rückt deren Werthsystem mit der Geschwindigkeit a nach der positiven x -Richtung fort.

Solche Functionen von $(x \pm at)$ treten vielfach in der theoretischen Physik auf, besonders in der Akustik, wo sie elastische Verschiebungen

der kleinsten Theilchen bedeuten. Hier handelt es sich jetzt um Aenderungen der Temperatur, welche in analoger Weise fortlaufen vom Ort ihrer Erregung aus.

Ist allgemein die Function von $(x \pm at)$ eine periodische, z. B. eine trigonometrische, so ist sie zu einer bestimmten Zeit t eine periodische von x , die dann mit wachsender Zeit fortschreitet. Das bedeutet bei einer Wasseroberfläche Wellen, ebenso auch in der Luft Schallwellen, und zwar solche, welche Tönen entsprechen. In beiden Fällen bedeutet die Function mechanische Verrückung ponderabler Theilchen. In unserem Falle haben wir ebenfalls eine solche periodische Function:

$$\sin [\mu(x + at) + \gamma] \quad \text{wo} \quad a = \frac{v}{\mu} \quad (76)$$

welche sich auf den Zustand der „Warmheit“ bezieht, und finden also eine wellenförmige Vertheilung der Temperatur, welche mit der Geschwindigkeit a fortrückt. Die Strecke, nach welcher sich bei festgehaltener Zeit t die Functionswerthe in der x -Richtung wiederholen, nennt man die Wellenlänge λ . Für zwei Stellen, deren x -Werthe sich um λ unterscheiden, müssen die Werthe von μx sich um 2π unterscheiden, damit der Sinus für beide denselben Werth habe; es ist also:

$$\mu \cdot \lambda = 2\pi \quad \text{oder} \quad \lambda = \frac{2\pi}{\mu} \quad (77)$$

woraus in Verbindung mit $a = \frac{v}{\mu}$ und (70) $T = \frac{2\pi}{v}$ die fundamentale Beziehung $\lambda = a \cdot T$ aller Wellenbewegungen hervorgeht.

Die Dauer T einer Periode für $\vartheta_{x=0}$ muß für einen bestimmten speciellen Fall gegeben sein oder auch nach (70) der Werth von v . Mit v hängen dann auch die in der Lösung (74) auftretenden Gröfsen m und μ zusammen, indem vermöge (71) zunächst v eingeht in σ und β , dann diese durch (72) in m und μ .

Das allgemeine Argument $(x \pm at)$ ist in unserem ϑ :

$$x + \frac{v}{\mu} \cdot t$$

wo nach (72) $\mu = \sigma \sin \beta$. Wie aus (71) ersichtlich, ist $\text{tg } 2\beta$ gleich dem Product von Gröfsen, die ihrem Wesen nach sämmtlich positiv sind; 2β kann also zwischen 0 und $\pi/2$ liegend gewählt werden (man könnte ihm auch einen um ein beliebiges Vielfaches von π verschiedenen Werth beilegen); dann wird also auch $\sin \beta$ positiv; μ hat also dasselbe Vorzeichen wie σ ; nach (71a) kann σ aber

positiv oder negativ sein. Je nachdem wir σ positiv bezw. negativ wählen, haben wir eine in der negativen bezw. positiven x -Richtung fortschreitende Temperaturwelle. Wenn wir festsetzen, wie bei dem Stabe in Figur 4 auf Seite 72 geschehen, dafs das abwechselnd erwärmte oder abgekühlte Ende, oder dafs bei der Erde ihre Oberfläche dem x -Werthe Null entspricht, und dafs der Stab oder die Erdmasse sich nach der Seite der steigenden x hin erstreckt, so kommt für uns nur die nach letzterem fortschreitende Welle in Betracht; wir müssen also σ negativ wählen.

Wenn unsere Lösung (74) von der Form wäre:

$$\vartheta = C \sin(\mu x + \nu t + \gamma)$$

würde sie eine Temperaturwelle von der Amplitude C bedeuten, die ungeändert fortrückt. Zu dem Sinus tritt aber noch der Factor:

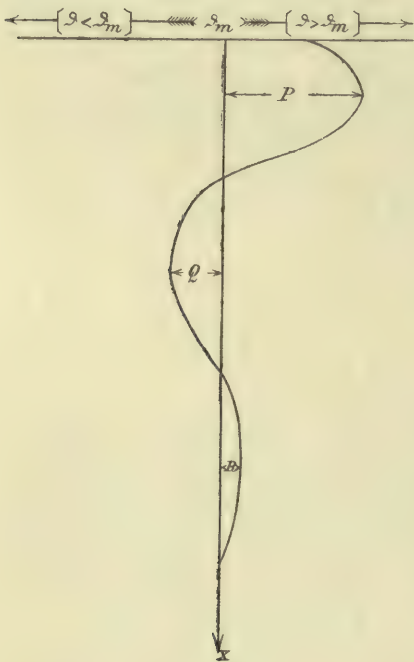


Fig. 9.

e^{mx}
hinzu, in welchem m nach (72) dasselbe Vorzeichen hat wie σ ; bei unseren Festsetzungen also negatives. Die Amplitude der Wellen, welche für $x = 0$ gleich C ist, bleibt also nicht constant; sondern nimmt beim Vorücken der Welle zu größeren positiven x -Werthen ab in demselben Verhältniß wie die Exponentialfunction e^{mx} . Die Temperaturwellen erlöschen also allmählich, während sie fortschreiten wie folgende graphische Darstellung veranschaulicht (Figur 9) und zwar um so schneller, je größer der absolute Werth von m oder nach (72)

von $\sigma \cos \beta$ ist. Wenn wir nun zunächst den Fall des Stabes von ÅNGSTRÖM näher betrachten, so ist nach (71) sowohl $\cos \beta$, wie auch der absolute Werth des σ von dem Coefficienten h der seitlichen Strahlung abhängig, und zwar beide in der Weise, dafs sie mit h wachsen. Je stärker also die Seitenflächen des Stabes ausstrahlen, um so größer ist die Dämpfung der fortlaufenden Wellen.

§ 29. Das Eindringen der jährlichen und täglichen Temperaturoscillationen in den Erdboden hinein.

Der zuletzt besprochene Theil der Dämpfung fällt fort, wenn wir die Fortpflanzung der Temperaturoscillationen in das Innere des Erdbodens hinein verfolgen, welcher als eine nach allen Seiten hin sehr ausgedehnte Schicht angesehen werden kann. Setzen wir entsprechend das $h = 0$, so wird nach (71):

$$\sigma = - \sqrt{\frac{c \cdot \varepsilon \cdot \nu}{k}} \quad \text{tg } 2\beta = \infty$$

also $2\beta = \frac{\pi}{2}$; $\beta = \frac{\pi}{4}$; $\sin \beta = \cos \beta = \sqrt{\frac{1}{2}}$ und nach (72) der Abnahmekoeffizient:

$$m = \mu = - \sqrt{\frac{c \cdot \varepsilon \nu}{2k}} \quad (78)$$

Ferner nach (76) die Fortpflanzungsgeschwindigkeit (absoluter Werth):

$$a = \frac{\nu}{\mu} = \sqrt{\frac{2k\nu}{c \cdot \varepsilon}} \quad (79)$$

und die Wellenlänge (absoluter Werth) nach (77):

$$\lambda = \frac{2\pi}{\mu} = 2\pi \sqrt{\frac{2k}{c \cdot \varepsilon \cdot \nu}} \quad (80)$$

Die Temperaturschwankungen der Erdoberfläche hervorgebracht durch die Sonnenwärme haben nun eine Hauptperiode von der Dauer eines Jahres; dazu aber kommen noch die kleinen täglichen Oscillationen; beide rücken in die Tiefe hinein fort, indem sie sich ohne gegenseitige Störung superponiren. Die Superposition dieser beiden und auch irgend welcher anderer Wellen würde aus (74) zu einer Lösung von folgender Form führen:

$$\vartheta = \sum_{\nu} C e^{m x} \sin (\mu x + \nu t + \gamma) \quad (81)$$

wo für jedes ν die zugehörigen Werthe von m und μ durch (78) gegeben, die C und γ dagegen zunächst willkürlich sind. Für $x = 0$ wird:

$$\vartheta_{x=0} = \sum_{\nu} C \sin (\nu t + \gamma) \quad (82)$$

Der Mittelwerth jedes einzelnen Gliedes der letzten Summe ist Null; dies ist also zunächst auch der Mittelwerth von $\vartheta_{x=0}$. Der Null-

punkt der Skala kann jetzt aber noch beliebig gewählt werden; denn die Hülle von der Temperatur ϑ_a , die bei ÅNGSTRÖM'S Stab zum Nullpunkt genommen wurde, giebt es ja jetzt nicht. Entsprechend kann bei unserem jetzigen Problem die Mitteltemperatur ϑ_m der Ebene $x = 0$ ganz verschiedene Werthe haben. Und zwar wird dieser Werth abhängen von den ursprünglichen etwa zur Zeit $t = -\infty$ vorhandenen Temperaturverhältnissen, von deren Ausgleich her bis zur Zeit $t = 0$ eine überall gleiche und constante Mitteltemperatur ϑ_m herrühren würde. Dieses ϑ_m kann jetzt als Nullpunkt der Skale genommen werden. Dessen Wahl kann aber auch noch frei bleiben; denn in der Summe (82) kann ich ein Glied annehmen für $\nu = 0$ oder unendlich große Periodendauer, welches Glied dann von der Zeit unabhängig wird:

$$\vartheta_m = C_0 \sin \gamma_0 \quad (83)$$

und die mittlere Temperatur der freien Erdoberfläche bedeutet. Für dieses Glied in (82) würde in (81) ein Glied auftreten, in dem wegen $\nu = 0$ auch $m = 0$ und $\mu = 0$ wird, welches Glied also auch für alle anderen Werthe von x dasselbe constante ϑ_m ergiebt.

Aus (78) ist nun ersichtlich, daß Wellen mit verschiedenen Werthen von ν auch verschiedene Werthe des m haben. Und zwar je größer ν ist, das heißt nach (70) je schneller die Schwankungen auf einander folgen, um so größer ist ihr Dämpfungscoefficient m beim Eindringen in die Erde. Allgemein werden also bei gleichzeitiger Erregung von Wärmeoscillationen verschiedener Periode an der Oberfläche diejenigen Wellen, welche von den langsamer auf einander folgenden ausgehen, weiter in die Tiefe eindringen. In welchem Verhältnisse die langsamen Oscillationen tiefer eindringen, als die schnellen erkennt man am einfachsten, wenn man auch noch die jedesmalige Wellenlänge λ ins Auge faßt. Diese ist nach (80) um so kleiner, je größer ν ist; und zwar ist dabei für verschiedene ν das Product $\lambda \mu$ oder nach (78) auch $\lambda \cdot m$ constant und sein Werth, da m negativ ist, gleich -2π . Von $x = 0$ bis $x = \lambda$ bis $x = 2\lambda$ u. s. f. nimmt daher der in der Amplitude auftretende Factor $e^{m x}$ ab von 1 bis $e^{m \lambda} = e^{-2\pi}$ bis $e^{2m \lambda} = e^{-4\pi}$ u. s. f. Diese Abnahmeverhältnisse sind also unabhängig von ν ; oder Oscillationen von verschiedener Periode nehmen im gleichen Verhältniß ab für jede Wellenlänge, um welche sie weiter in die Tiefe der Substanz eindringen. Dabei ist aber die Wellenlänge um so größer, je länger die Dauer einer Periode ist. Der Zahlenwerth von $e^{-2\pi}$ ist gleich $1/535$; in diesem Verhältniß nimmt also die Stärke eines Temperatur-

maximums (P in Figur 9) bis zu dem im Boden nächst tieferen (R in Figur 9) ab. Die Abnahme auf eine halbe Wellenlänge beträgt $e^{-\pi} = 1/23$; der absolute Werth des P vorangegangenen nächst tieferen Minimums Q beträgt also nur $1/23$ von P . Die Abnahme ist also eine sehr starke und wir werden in keinem Falle im Stande sein, viele Wellen in das Innere des Erdbodens (und noch weniger in das Innere eines Stabes) hinein zu beobachten. Allgemein ergibt sich nun zunächst aus den vorhergehenden Ueberlegungen das Resultat, daß bei beliebiger Superposition von Wellen verschiedener Periode beim Eindringen in das Innere der Substanz schliesslich nur noch die Schwankungen von der längsten Periode merkbar sind, so daß dort der Verlauf der Temperatur einer einfachen Sinusschwingung entspricht, welche im Falle des Erdbodens eine jährliche Periode hat. In noch größerer Tiefe werden auch diese unmerkbar und es bleibt nur das ϑ_m von (83), die mittlere Temperatur der Erdoberfläche, die theils durch die gesammte Sonnenstrahlung, theils durch die aus dem Erdinnern seit Jahrtausenden in gleichmäßigem Strome nach der Oberfläche geleitete Wärme bedingt ist.

Es war schon im 17. Jahrhundert im Keller des Pariser Observatoriums beobachtet worden, daß man in seinen tieferen Theilen, zu denen kein Luftwechsel von aussen gelangt, eine constante Temperatur hat, welche gleich der mittleren des Jahres ist.¹⁾

Ueber das Eindringen der oberflächlichen Wärmeschwankungen in das Innere des Erdbodens liegen Beobachtungen vor, namentlich von FORBES in Edinburgh²⁾ und von QUETELET in Brüssel.³⁾ Nach dem letzteren beträgt die halbe Wellenlänge für die jährliche Schwankung etwa $8\frac{1}{2}$ m; die ganze etwa 17 m. Zu derselben Zeit, zu welcher nämlich an der Oberfläche das sommerliche Temperaturmaximum eintritt, herrscht in einer Tiefe von $8\frac{1}{2}$ m das auf $1/23$ abgeschwächte Minimum des vorhergehenden Winters, und das vor einem Jahre an der Oberfläche vorhandene Sommer-Maximum ist bis auf 17 m in die Tiefe eingedrungen, aber mit einer auf $1/535$ verminderten Stärke der Schwankung, so daß von ihm nur durch sehr lange fortgesetzte Beobachtungen noch etwas merkbar ist. Man erhält in solchen Tiefen, wenn keine Störungen durch ein-

¹⁾ Vergl. S. GÜNTHER, Geophysik, 2. Aufl. Bd. 1, 1897; Seite 328.

²⁾ J. D. FORBES, Some experm. on the temperature of the earth at diff. depths and in diff. soils near Edinburgh. Edinb. Transact. Vol. XVI, 1849.

³⁾ A. QUETELET, Mémoire sur les variations diurnes, et annuelles de la température et en particulier de la température terrestre à différentes profondeurs; Mém. de l'Acad. de Bruxelles t. X, 1837; t. XIII, 1841.

dringendes Wasser vorhanden sind,¹⁾ außerordentlich nahe constant die mittlere Jahrestemperatur des Ortes. Die angegebenen Zahlen für die Länge der jährlichen Temperaturwelle gelten für festen trockenen Erdboden; in lockerem Boden ist die Wärmeleitung noch schlechter, k und damit die Wellenlänge λ kleiner, m größer, so daß die jährliche Schwankung in ihm in noch geringerer Tiefe schon verschwindet.

Für die tägliche Periode ergibt sich nach (80) eine Wellenlänge, welche sich zu derjenigen der Jahresschwankung umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus ν , oder also auch nach (70) direct wie diejenigen aus den Perioden verhalten, also wie $1:\sqrt[3]{365}$ oder nahe wie $1:19$. Die Wellenlänge der Tagesschwankung wird daher $\frac{17}{19}$ m oder rund 1 m, in guter Uebereinstimmung mit den directen Beobachtungen. In der Tiefe von einem Meter ist die Tagesschwankung daher auch schon ebenso unmerklich geworden, wie die Jahresschwankung in etwa 17 m.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit a ist nach (79) für schnellere Schwankungen größer als für langsame. Damit hängt zusammen, daß die Wellenlänge nicht, wie bei elastischen Wellen proportional der ersten Potenz einer Oscillationsdauer ist; sondern, wie soeben in der Rechnung benutzt, proportional deren Quadratwurzel.

Ebenso wie ÅNGSTRÖM aus experimenteller Bestimmung von Abnahmekoeffizient m und Fortpflanzungsgeschwindigkeit a oder Wellenlänge λ für gegebene Periode, also für gegebenes ν , die Werte von k und h für seine Stäbe berechnen konnte, ebenso kann man aus der Beobachtung von m oder a oder λ für den Erdboden dessen Wärmeleitungsvermögen k berechnen. Bei dieser Berechnung müssen die zu Grunde gelegten Größen (m , a oder λ) in denselben Einheiten ausgedrückt werden, in welchen man k erhalten will. Aus (78) (79) oder (80) erhält man dann in absolutem Maße, wie ersichtlich, nicht k selbst, sondern den Quotienten $\left(\frac{k}{c}\right)$ oder $\left(\frac{k}{c \cdot \varepsilon}\right)$.²⁾ Von diesen wissen wir in der That schon durch die Ueberlegungen auf Seite 34, daß sich ihre Natur vollständig auf absolutes Maß zurückführen läßt, ohne daß über Größenart von Temperatur und Wärmemenge etwas bekannt zu sein braucht.

¹⁾ Und wenn man von der Zunahme der Temperatur im Erdinnern absieht.

²⁾ Das „Temperaturleitvermögen“; vergl. die Anm. auf S. 33.

Wollen wir die Beobachtungen QUETELET'S zur Berechnung benutzen, so haben wir nach (80):

$$\sqrt{\frac{k}{c \cdot \varepsilon}} = \frac{\lambda \sqrt{\nu}}{2 \pi \sqrt{2}} \quad \text{oder} \quad \frac{k}{c \cdot \varepsilon} = \frac{\lambda^2 \cdot \nu}{8 \pi^2}$$

Nach (70) war:

$$\nu = \frac{2 \pi}{T}; \quad \text{also:}$$

$$\frac{k}{c \cdot \varepsilon} = \frac{\lambda^2}{4 \pi T}$$

Nehmen wir die jährliche Periode, so fand QUETELET $\lambda = 17$ m; wählen wir 1 m zur Längeneinheit, 1 Jahr zur Zeiteinheit, so wird der Zahlenwert von:

$$\frac{k}{c \cdot \varepsilon} = \frac{17^2}{4 \pi} = 23$$

Sorgfältige Untersuchungen hat auch FORBES angestellt im Innern von grossen zusammenhängenden Basaltmassen bei Edinburgh, in welche Löcher gebohrt und Thermoelemente versenkt wurden. Ihr Resultat kann in folgender Form ausgesprochen werden: Die Wärmemenge, welche bei einem Temperaturgefälle von 1 Centigrad auf einen englischen Fufs während eines Jahres durch einen Querschnitt von einem Quadratfufs hindurchströmen würde, wäre im Stande einen Cubikfufs des Gesteins um etwa 400 Centigrad zu erwärmen.¹⁾ Dies würde bei Annahme von 1 engl. Fufs als Längeneinheit und 1 Jahr als Zeiteinheit, gemäfs der auf Seite 30 gegebenen anschaulichen Definition von k , identisch sein mit der Formel:

$$k = 400 \cdot c \cdot \varepsilon$$

Wenn man dieses Resultat auf 1 m als Längeneinheit umrechnet, findet man $k = 37 \cdot c \cdot \varepsilon$; die Abweichung von QUETELET kann in der verschiedenen Beschaffenheit der Bodenmassen begründet sein.

Wir werden später noch Gelegenheit haben, diese Zahl bei anderen Rechnungen zu benutzen (§ 36).

¹⁾ Berechnung von Sir WILLIAM THOMSON in: „On the Periodical Variations of Underground Temperature“. Trans. Roy. Soc. Edinb. March 1860.

§ 30. Die Temperatur der Oberfläche sei eine beliebig vorgeschriebene Function der Zeit.

In Vorstehendem ist stillschweigend die Annahme gemacht worden, man könne den Verlauf der Temperatur an der Erdoberfläche, welcher eine groſse jährliche und eine kleine tägliche Periode hat, als die Superposition zweier Sinusfunctionen der Zeit auffassen, entsprechend zweien Gliedern der nach ν zu nehmenden Summe in dem durch (82) gegebenen Ausdruck für $\vartheta_{x=0}$. Im Groſsen und Ganzen trifft dies auch zu, und es behalten daher die vorangehenden Schlußfolgerungen ihre Gültigkeit. Genauer betrachtet vertheilt sich aber die Schwankung der Temperatur auf eine der Zeitperioden viel ungleichmäſsiger als einem glatten Sinusverlauf entspricht, und nähert sich nur letzterem um so mehr, je regelmäſsiger das Ortsklima ist. Im Allgemeinen treten mannigfache Störungen auf, z. B. durch Dazwischenkunft von Wasserniederschlägen u. a. m. Wir werden daher auch nicht vollkommen die Temperaturschwankungen an der Oberfläche durch zwei Sinusfunctionen, die eine von täglicher, die andere von jährlicher Periode darstellen können.

Dies veranlaſst uns zur Betrachtung des allgemeineren Falles, daſs für die Erdoberfläche ein ganz beliebiger zeitlicher Verlauf der Temperatur innerhalb eines Jahres vorgeschrieben sei, der sich aber nach Ablauf eines Jahres wiederhole. Die allgemeinsten Ausdrücke (81) und (82):

$$\vartheta = \sum_{\nu} C e^{m x} \sin(\mu x + \nu t + \gamma)$$

$$\vartheta = \sum_{x=0}^{\nu} C \sin(\nu t + \gamma)$$

wo nach (70):

$$\nu = \frac{2\pi}{T}$$

müssen dann Functionen sein, die nach der Dauer eines Jahres periodisch sind. Dies ist der Fall für dasjenige ν , bei welchem T gleich 1 Jahr gesetzt ist; es ist aber auch der Fall, wenn $T = \frac{1}{2}, \frac{1}{3}$ oder allgemeiner gleich $(1/a)$ Jahr gesetzt wird, wo a eine beliebige ganze Zahl ist. Wenn wir daher unter T ein Jahr verstehen, darf sein

$$\nu_a = \frac{2\pi}{T} \cdot a \quad (84)$$

Zu jedem ν_a gehören nach (78) bestimmte Werthe von m_a und μ_a ; die C_a und γ_a bleiben zunächst noch willkürlich. Es wird dann:

$$\vartheta = \sum_{a=0}^{\infty} C_a e^{m_a x} \sin(\mu_a x + \nu_a t + \gamma_a)$$

$$\vartheta_{x=0} = \sum_{a=0}^{\infty} C_a \sin(\nu_a t + \gamma_a)$$

wo für $a = 0$ sich als Glied der Reihe nach (83) der constante Mittelwerth ϑ_m ergibt. Die Verschiedenheit der Phasenconstanten γ_a drückt aus, daß in $\vartheta_{x=0}$ die Nullwerte der verschiedenen Perioden zu verschiedenen Zeiten eintreten können; dasselbe kann auch ohne Hinzufügung von Phasenconstanten dadurch ausgedrückt werden, daß außer sinus — noch cosinus — Functionen der Zeit auftreten, indem wir auflösen:

$$C_a \sin(\nu_a t + \gamma_a) = C_a \sin \gamma_a \cdot \cos \nu_a t + C_a \cos \gamma_a \sin \nu_a t$$

Wir nennen nun:

$$C_a \sin \gamma_a = A_a \quad C_a \cos \gamma_a = B_a$$

Dann können wir schreiben:

$$\vartheta_{x=0} = \sum_{a=0}^{a=\infty} A_a \cos \nu_a t + \sum_{a=1}^{a=\infty} B_a \sin \nu_a t$$

und es wird:

$$\vartheta = \sum_{a=0}^{a=\infty} A_a e^{m_a x} \cos \nu_a t + \sum_{a=1}^{a=\infty} B_a e^{m_a x} \sin \nu_a t$$

oder, wenn wir nach (84) einführen:

$$\nu_a = \frac{2 \pi a}{T}$$

erhalten wir:

$$\vartheta = \sum_{a=0}^{a=\infty} A_a e^{m_a x} \cos \left(\frac{2 a \pi}{T} t \right) + \sum_{a=1}^{a=\infty} B_a e^{m_a x} \sin \left(\frac{2 a \pi}{T} t \right) \quad (85)$$

und für die Oberfläche $x = 0$

$$\vartheta_{x=0} = \sum_a A_a \cos \left(\frac{2 a \pi}{T} t \right) + \sum_a B_a \sin \left(\frac{2 a \pi}{T} t \right) \quad (86)$$

Diese Ausdrücke (85) und (86) sind ganz analog den früher für den NEUMANN'schen Stab gefundenen (53) und (54), aber mit Vertauschung von x und t . Damals war $\vartheta_{t=0}$ als eine nach x periodische Function von der Periodenlänge $2L$ zu denken; jetzt ist T die Periode nach t ; daher jetzt $(T/2)$ an Stelle des damaligen L .

Die Temperatur an der Erdoberfläche sei nun gegeben als eine ganz beliebige nach T periodische Function der Zeit t :

$$\vartheta_{x=0} = f(t)$$

Dann entwickeln wir dies $f(t)$ in eine FOURIER'sche Reihe von der Form der rechten Seite der Gleichung (86). Wie wir deren Coefficienten A_n und B_n finden, wissen wir von früher. Diese setzen wir in (85) ein, und haben dann auch den zeitlichen Verlauf der Temperatur für jede andere — von 0 verschiedene — Tiefe x .

Wir würden nöthigenfalls uns auch noch befreien können von der Voraussetzung für $\vartheta_{x=0} = f(t)$, daß es eine periodische Function sei, und zwar, indem wir die Periodendauer T unendlich lang werden lassen. Dann gehen die FOURIER'schen Reihen in sogenannte FOURIER'sche Integrale über, welche wir im nächsten Kapitel kennen lernen werden.

Siebentes Kapitel.

In einem unbegrenzten Medium findet Wärmeströmung nur in einer Richtung statt.

§ 31. Das Fourier'sche Integral und seine Anwendung auf unser Problem.¹⁾

Es soll nun noch eine Gruppe von Fällen behandelt werden, die sich auf die besprochenen Lösungen durch FOURIER'sche Reihen zurückführen lassen. Wie auseinandergesetzt, kann eine Function, deren Werthe innerhalb eines gewissen Intervalles der unabhängigen Variablen gegeben sind, dargestellt werden durch eine FOURIER'sche Reihe, in welcher, wenn die Function keinerlei Symmetrie in ihrem Verlaufe darbietet, Sinus und Cosinus vorkommen und zwar so, daß die FOURIER'sche Reihe eine Function darstellt, die sich außerhalb des gegebenen Intervalles periodisch wiederholt. Bei dem NEUMANN'schen Stabe sind diese nach der Coordinate periodischen Wiederholungen jenseits der Enden des Stabes ohne physikalisches Interesse.²⁾ Bei dem Problem des Wärmeeindringens in die Erde entsprach

¹⁾ Nach dem Notizbuch ausgearbeitet.

A. d. H.

²⁾ Sie erhalten Bedeutung und Nothwendigkeit, wenn man die Betrachtung von dem geradlinigen Stab ausdehnt auf einen ringförmig in sich zurücklaufenden; vergl. z. B. KIRCHHOFF, Vorles. über d. Theorie d. Wärme, herausgegeben v. PLANCK, p. 38 ff.

A. d. H.

die zeitliche Periodicität der Function in der That den physikalischen Verhältnissen.

Wenn wir nun z. B. eine für ein bestimmtes Intervall ($B \dots C$ der Fig. 10) thatsächlich gegebene Function haben, welche an den Grenzen des Intervalles gleich Null wird, so könnten wir sie uns jenseits dieser Grenzen zunächst noch für gewisse Strecken mit den Functionswerthen Null fortgesetzt denken (s. Figur 10, bis A bzw. D), und könnten dann die in dieser Weise für das erweiterte Intervall von A bis D definirte Function darstellen durch eine FOURIER'sche Reihe. Für diese ist dann $A \dots D$ die Länge einer Periode. In dieser Weise können wir die Periode der FOURIER'schen Reihe, durch welche wir die im Intervall $B \dots C$ gegebene Function darstellen, gröfser machen; und zwar beliebig gröfser, denn für die



Fig. 10.

Verlängerungen AB und CD ist gar keine Grenze zu ziehen. Man kann also schliesslich auch das Intervall $A \dots D$ unendlich groß nehmen, d. h. die in $B \dots C$ gegebene Function darstellen durch eine FOURIER'sche Reihe mit unendlich langer Periode. Bei einer derartigen Reihe sind die Unterschiede der auf einander folgenden Vielfachen von $\frac{\pi x}{L}$, nach deren Sinus und Cosinus ja die Reihe fortschreitet, sehr klein; es schliessen sich daher auch die successiven Werthe der Sinus und Cosinus für steigende Ordnungszahlen α unendlich nahe an einander an; zugleich werden die Coefficienten für jedes einzelne der Glieder verschwindend klein. Daher führt diese Erweiterung des Begriffs der FOURIER'schen Reihen, wie wir sogleich im Einzelnen erkennen werden, auf ein Integral, welches von $-\infty$ bis $+\infty$ ausgedehnt ist: ein sogenanntes FOURIER'sches Integral.

Wir knüpfen an die Darstellung einer Function $f(x)$ von $-L$ bis $+L$ durch eine FOURIER'sche Reihe an, wie sie durch die Gleichung (67) mit der in (67 a) vorgenommenen Umformung von deren rechter Seite gegeben ist:

$$f(x) = \frac{1}{2L} \int_{-L}^{+L} f(s) ds + \sum_{\alpha=1}^{\infty} \frac{1}{L} \int_{-L}^{+L} f(s) \cos \frac{\alpha \pi (x-s)}{L} ds \quad (87)$$

Wenn wir die Länge einer Periode von $-L$ bis $+L$ unendlich werden lassen, so wird:

$$\frac{a\pi}{L} = \sigma,$$

eine für die auf einander folgenden ganzen Zahlen a in sehr kleinen Intervallen steigende Gröfse; wir können σ als eine Variable auffassen, die mit den Differentialen

$$d\sigma = \frac{\pi}{L}$$

schrittweise wächst. In der Summe von $a = 1$ bis $a = \infty$ wächst σ mit diesen Schritten von sehr kleinen bis zu sehr grofsen Werthen; die Summe geht also in ein Integral über. Wir setzen ferner noch fest, dafs die darzustellende Function $f(s)$ der Bedingung genüge, dafs das Integral:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(s) ds = F \quad (88)$$

einen endlichen Werth habe, wie es z. B. bei dem durch Fig. 10 (s. oben) dargestellten Verlauf der Fall ist. Lassen wir dann $L = \infty$ werden, so verschwindet das erste Glied der rechten Seite von (87); und nach dem Vorhergehenden wird:

$$f(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} d\sigma \int_{-\infty}^{+\infty} ds f(s) \cdot \cos[\sigma(x-s)] \cdot ds \quad (89)$$

Dies ist die Darstellung einer willkürlich gegebenen Function $f(x)$ durch ein FOURIER'sches Integral; hier braucht nichts von periodischer Wiederholung für die Function vorgeschrieben zu sein; nur die durch (88) ausgedrückte Bedingung mufs erfüllt sein.

Wir wollen für das FOURIER'sche Integral noch einmal verificiren, dafs es wirklich das gegebene $f(x)$ darstellt, obwohl dies ja schon für die FOURIER'sche Reihe bewiesen ist. Wir schreiben die rechte Seite von (89) in der Form:

$$\frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} d\sigma \int_{-\infty}^{+\infty} ds \cdot f(s) \cdot [e^{-i\sigma(x-s)} + e^{-i\sigma(x+s)}]$$

Nun wird ein ähnlicher Kunstgriff angewendet, wie in Gleichung (68). Statt mit dem dort eingeführten Factor $\varepsilon^a = e^{a \log \varepsilon}$, wo ε zuerst < 1

und sich nachher der Eins nähert, multipliciren wir jetzt entsprechend mit $e^{-\sigma\delta}$, wo wir δ später sich der Null nähern lassen. Den dadurch zunächst veränderten Werth des FOURIER'schen Integrals nennen wir $f(x, \delta)$, und haben also, wenn noch die Reihenfolge der Integration umgekehrt wird:

$$\begin{aligned} f(x, \delta) &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} ds f(s) \int_0^{\infty} d\sigma \cdot [e^{-\delta\sigma + i\sigma(x-s)} + e^{-\delta\sigma - i\sigma(x-s)}] \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} ds f(s) \cdot \left[\frac{e^{-\delta\sigma + i\sigma(x-s)}}{-\delta + i(x-s)} + \frac{e^{-\delta\sigma - i\sigma(x-s)}}{-\delta - i(x-s)} \right]_{\sigma=0}^{\sigma=\infty} \end{aligned}$$

Beim Einsetzen der oberen und unteren Grenze $\sigma = \infty$ und $\sigma = 0$ ist zu beachten, daß in $e^{-\delta\sigma} e^{\pm i\sigma(x-s)}$ der zweite Factor trigonometrische Functionen bedeutet, die also auch für $\sigma = \infty$ nicht unendlich werden; der erste Factor $e^{-\delta\sigma}$ verschwindet aber für $\sigma = \infty$. Es bleibt also nur der Werth für $\sigma = 0$, und die zwischen den Grenzen genommene eckige Klammer wird:

$$- \left[\frac{1}{-\delta + i(x-s)} + \frac{1}{-\delta - i(x-s)} \right] = \frac{2\delta}{\delta^2 + (x-s)^2}$$

Also ist:

$$f(x, \delta) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} ds f(s) \frac{\delta}{\delta^2 + (x-s)^2}$$

Lasse ich nun δ sich der Null nähern, so hat der Quotient unter dem Integral nur dann einen von Null verschiedenen Werth, wenn s sehr nahe $= x$ ist, und es wird [analog $\lim f(x, \varepsilon)$ für $\varepsilon = 1$ auf S. 99]:

$$\lim_{\delta=0} f(x, \delta) = \frac{f(x)}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} ds \frac{\delta}{\delta^2 + (x-s)^2}$$

Setzt man jetzt $\frac{s-x}{\delta} = \xi$, so wird ganz wie damals:

$$\lim_{\delta=0} f(x, \delta) = \frac{f(x)}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\xi}{1 + \xi^2} = f(x)$$

Womit also verificirt ist, daß das FOURIER'sche Integral in der That die gegebenen Functionswerthe darstellt.

Diese Form ist dadurch wichtig, daß man durch sie die Lösung angeben kann für solche Aufgaben der Wärmeleitung, bei welchen die Temperatur nicht im Anfangszustand zu einer periodischen Function einer Coordinate ergänzt gedacht werden kann, sondern für ein in einer Richtung unendlich ausgedehntes Medium von $-\infty$ bis $+\infty$ als eine keinerlei periodische Wechsel darbietende Function gegeben ist, wie es z. B. der Figur 10 auf Seite 115 entspricht. Zu einem solchen Falle führte uns das Problem des NEUMANN'schen Stabes, wenn wir ihn als unbegrenzt lang denken. Gehen wir aus von der allgemeinen Lösung, wie sie damals in Gleichung (48) gefunden war:

$$\vartheta_{t,x} = \sum_{\alpha=0}^{\infty} A_{\alpha} e^{n_{\alpha} t} \cos \frac{\alpha \pi x}{L}$$

wo:

$$n_{\alpha} = -\frac{h \cdot p}{q \cdot c \cdot \varepsilon} - \frac{k}{c \cdot \varepsilon} \cdot \frac{\alpha^2 \pi^2}{L^2}$$

Wir wollen nun $h = 0$ setzen, d. h. wir denken uns die Seitenableitung des prismatischen Stabes verhindert; oder wir nehmen an, daß auch in den auf der Richtung (x) des Wärmestromes senkrechten Richtungen der Leiter sehr große Ausdehnung hat. Nennen wir noch

$$\frac{k}{c \cdot \varepsilon} = \frac{1}{4 \alpha} \quad (90)$$

so wird also einfacher:

$$n_{\alpha} = -\frac{\alpha^2 \pi^2}{4 \alpha L^2}$$

und:

$$\vartheta_{t,x} = \sum_{\alpha} A_{\alpha} e^{-\frac{\alpha^2 \pi^2}{4 \alpha L^2} t} \cos \frac{\alpha \pi x}{L}$$

Gehen wir nun zu unendlich großer Länge L über, so ist zunächst ersichtlich, daß der Factor von t in der Exponentialfunction auch für große Ordnungszahlen α noch endlich bleibt, die Exponentialfunction selbst also nicht verschwindet. Es liefert also, auch wenn $t > 0$ ist, eine unendliche Reihe von Gliedern wesentliche Beiträge zu dem Werth der Summe, sobald L über jede Grenze wächst. Führen wir, wie auf Seite 116:

$$\sigma = \frac{\alpha \pi}{L}$$

ein, so erhalten wir analog (87) und (89), aber mit Hinzutritt der Exponentialfunction der Zeit:

$$\vartheta_{t,x} = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} d\sigma \int_{-\infty}^{+\infty} ds \cdot f(s) \cdot e^{-\frac{\sigma^2}{4\alpha} t} \cdot \cos[\sigma(x-s)] \quad (91)$$

Zur Zeit $t = 0$ wird dann in völliger Uebereinstimmung mit (89):

$$\vartheta_{t=0}(x) = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} d\sigma \int_{-\infty}^{+\infty} ds \cdot f(s) \cdot \cos[\sigma(x-s)] = f(x)$$

wo $f(x)$ die ganz beliebig gegebene Anfangsvertheilung der Temperatur ist.

§ 32. Die anfängliche Erwärmung beschränke sich auf eine unendlich dünne Schicht.

Wir wollen nun annehmen, dafs zu Anfang eine gewisse Wärmemenge angesammelt sei in einer unendlich dünnen Schicht begrenzt von zwei Querschnitten, welche Wärmemenge sich dann weiter nach beiden Seiten hin ausbreiten wird. Es soll also $\vartheta_{t=0} = f(x)$ nur in der unmittelbaren Nähe einer Ebene $x = a$ von Null verschieden sein; die Temperatur soll aber dort einen sehr grofsen Werth haben, so dafs doch:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \vartheta_{t=0} dx = \int_{-\infty}^{+\infty} f(x) dx \quad \text{einen endlichen Werth hat} = F \quad (92)$$

Diese Bedingung stimmt mit (88) überein; denn es ist offenbar gänzlich gleichgültig, wie wir die Integrationsvariable nennen, da sie ja doch herausfällt, wenn wir die Grenzen 0 und ∞ einführen. Infolge unserer Annahme liefert bei (91) in dem nach s zu nehmenden Integral wegen des Factors $f(s)$ nur diejenige Stelle einen Beitrag, bei welcher s nahe gleich a ist, so dafs alsdann aus (91) bei Einführung der Constanten F sich ergibt:

$$\vartheta_{t,x} = \frac{1}{\pi} \int_0^{\infty} d\sigma \cdot F \cdot e^{-\frac{\sigma^2}{4\alpha} t} \cos[\sigma(x-a)]$$

Setze nun:

$$\frac{1}{2} \sqrt{\frac{t}{\alpha}} \cdot \sigma = \xi$$

also:

$$d\sigma = 2 \sqrt{\frac{\alpha}{t}} \cdot d\xi$$

so wird:

$$\vartheta_{t,x} = \frac{2F}{\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{t}} \cdot \int_0^{\infty} d\xi \cdot e^{-\xi^2} \cos \left[2\xi \cdot \sqrt{\frac{\alpha}{t}} \cdot (x-a) \right]$$

Setze der Kürze halber:

$$2 \sqrt{\frac{\alpha}{t}} \cdot (x-a) = \beta \quad (93)$$

so ist also:

$$\vartheta_{t,x} = \frac{2F}{\pi} \sqrt{\frac{\alpha}{t}} \cdot \int_0^{\infty} d\xi \cdot e^{-\xi^2} \cos \beta \xi \quad (94)$$

Um den Werth des hier auftretenden bestimmten Integrals zu finden, gehen wir aus von demjenigen Integral, in welchem $\beta = 0$, also $\cos \beta \xi = 1$ gesetzt wäre. Dieses Integral, welches wir J nennen wollen,

$$J = \int_0^{\infty} e^{-\xi^2} \cdot d\xi$$

läßt sich durch einen eigenthümlichen Kunstgriff ausführen. Den Integrationsbuchstaben könnten wir, da die Grenzen constant sind, ebenso gut η nennen; es ist also auch:

$$J = \int_0^{\infty} e^{-\eta^2} d\eta$$

Multiplirciren wir die beiden Formen für J mit einander, so erhalten wir:

$$J^2 = \int_0^{\infty} e^{-\xi^2} d\xi \cdot \int_0^{\infty} e^{-\eta^2} d\eta = \int_0^{\infty} \int_0^{\infty} e^{-(\xi^2 + \eta^2)} d\xi \cdot d\eta$$

Denken wir uns nun ξ und η als rechtwinklige Coordinaten eines in einer Ebene beweglichen Punktes, so ist:

$$\xi^2 + \eta^2 = r^2$$

gleich dem Quadrate seines Abstandes vom Anfangspunkte der Coordinaten. $d\xi \cdot d\eta$ ist das Flächenelement. Wir haben also e^{-r^2} mit dem Flächenelemente zu multipliciren, und nach ξ sowohl wie η

von 0 bis ∞ , das heißt über einen Quadranten der ganzen Ebene zu integrieren. Führen wir nun Polarcordinaten r und φ ein, so wird das Flächenelement $= r d\varphi \cdot dr$, und die Integration ist zu erstrecken nach r von 0 bis ∞ , nach φ von 0 bis $\frac{\pi}{2}$; es wird also:

$$J^2 = \int_{\varphi=0}^{\varphi=\frac{\pi}{2}} d\varphi \cdot \int_{r=0}^{r=\infty} e^{-r^2} r \cdot dr$$

Jetzt können wir sogleich die unbestimmten Integrationen ausführen; es wird:

$$\int_{r=0}^{r=\infty} e^{-r^2} \cdot r dr = \frac{\int_{r=0}^{r=\infty} e^{-r^2} \cdot r dr}{\frac{r}{r}} = \frac{1}{2}$$

und weiter:

$$J^2 = \frac{1}{2} \int_0^{\pi/2} d\varphi = \frac{\pi}{4}$$

mithin:

$$J = \int_0^{\infty} e^{-\xi^2} \cdot d\xi = \frac{1}{2} \sqrt{\pi}$$

Offenbar ist:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi = 2J = \sqrt{\pi}$$

Nachdem wir den Werth dieses Integrals ermittelt haben, kehren wir zurück zu dem in (94) vorkommenden Integral, welches wir J_β nennen wollen:

$$J_\beta = \int_0^{\infty} d\xi \cdot e^{-\xi^2} \cdot \cos \beta \xi$$

Wir können dafür schreiben:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \int_0^{\infty} d\xi \cdot \left\{ e^{-\xi^2 + i\beta\xi} + e^{-\xi^2 - i\beta\xi} \right\} \\ &= \frac{1}{2} e^{-\frac{\beta^2}{4}} \left\{ \int_0^{\infty} d\xi \cdot e^{-(\xi - i\frac{\beta}{2})^2} + \int_0^{\infty} d\xi \cdot e^{-(\xi + i\frac{\beta}{2})^2} \right\} \end{aligned}$$

Denke mir in dem zweiten Integral $\xi' = -\xi$ eingeführt, und dann wieder, da die Bezeichnung der Integrationsvariablen bedeutungslos ist, ξ statt ξ' geschrieben, so folgt:

$$J_\beta = \frac{1}{2} e^{-\frac{\beta^2}{4}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\xi \cdot e^{-(\xi - i\frac{\beta}{2})^2}$$

Setze nun:

$$\xi - i\frac{\beta}{2} = \eta,$$

so wird:¹⁾

$$J_\beta = \frac{1}{2} e^{-\frac{\beta^2}{4}} \int_{-\infty}^{+\infty} d\eta \cdot e^{-\eta^2} = \frac{1}{2} e^{-\frac{\beta^2}{4}} \cdot 2J = \frac{\sqrt{\pi}}{2} e^{-\frac{\beta^2}{4}}$$

In unserem Falle hat β den durch (93) angegebenen Werth; denselben eingesetzt, wird nach (94):

$$\vartheta_{t,x} = F \cdot \sqrt{\frac{\alpha}{\pi t}} \cdot e^{-\alpha \frac{(x-a)^2}{t}} \quad (95)$$

Das soll also der Ausdruck für die Temperatur sein, wenn sie in einem unendlich ausgedehnten Medium Function aufer der Zeit nur von der x -Coordinate ist, und wenn zu Anfang nur in unmittelbarer Nähe der Ebene $x = a$ die Temperatur von Null verschieden ist. Dabei sollte dann aber nach (92) dort die Temperatur so hoch sein, dafs:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \vartheta_{t=0} dx = F$$

einen endlichen von Null verschiedenen Werth habe.

Diese Constante F hat einen einfachen physikalischen Sinn. Wir wollen die Wärmemenge berechnen, welche ursprünglich ihren Sitz hat in einem unendlich langen Prisma oder Cylinder parallel der x -Axe, dessen Querschnitt q ist. Die Wärmecapacität einer

¹⁾ Dies Verfahren führt zwar zum richtigen Resultat, könnte aber doch beanstandet werden. Völlig einwandfrei läfst sich das Integral J_β nach den fundamentalen Regeln für Integration durch complexe Werthe der Variablen ausführen, oder auch mit Hülfe von Reihenentwicklung wie bei RIEMANN-HATTENDORFF, partielle Differentialgleichungen, 2. Aufl., pag. 38; oder wie in HEINRICH WEBER'S partiellen Differentialgleichungen, 1900, Bd. I, p. 144.

Scheibe von der Dicke dx dieses Cylinders ist gleich $c \cdot \epsilon \cdot q \cdot dx$. Diejenige Wärmemenge, welche in dem Cylinder vorhanden sein muß, um die Temperatur Null hervorzubringen, werde außer Betracht gelassen; und nur der Wärmeüberschufs angegeben, welcher eine höhere Temperatur hervorbringt. Dieser Ueberschufs ist zu Anfang für jene Scheibe gleich:

$$\vartheta_{t=0} \cdot c \cdot \epsilon \cdot q \cdot dx$$

und für den ganzen unendlich langen Cylinder ist diese überschüssige Wärmemenge:

$$W = c \cdot \epsilon \cdot q \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \vartheta_{t=0} \cdot dx$$

Es ist also $F \cdot c \cdot \epsilon \cdot q = W$ und die Bedingung, daß das Integral F einen endlichen und von Null verschiedenen Werth habe, bedeutet mithin, daß der Wärmeüberschufs W in einem unendlich langen Cylinder oder Prisma von endlichem Querschnitt q ebenfalls einen endlichen und von Null verschiedenen Werth habe.

Da nun die Wärmeströmung nur parallel der x -Axe verläuft, bleibt jener Ueberschufs W für alle Zeiten in demselben Cylinder; es muß also auch nicht bloß zur Zeit $t = 0$, sondern zu jeder Zeit

$\int_{-\infty}^{+\infty} \vartheta \cdot dx$ diesen selben endlichen Werth F haben. Dies läßt sich sogleich aus (95) verificiren. Wenn wir setzen:

$$\sqrt{\frac{\alpha}{t}} \cdot (x - a) = \xi$$

so wird:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \vartheta \cdot dx = F \cdot \sqrt{\frac{\alpha}{\pi t}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\alpha \frac{(x-a)^2}{t}} \cdot dx = \frac{F}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} \cdot d\xi = F$$

wie verlangt.

Weiter wollen wir nun zeigen, daß die in (95) gefundene Lösung auch wirklich für einen sehr kleinen positiven Werth von t einer Vertheilung von der zuvor angenommenen Art entspricht. Zur Vereinfachung nehmen wir an, daß die Ebene $x = 0$ diejenige sei, in deren unmittelbarer Nähe allein zu Anfang die Temperatur von

Null verschieden sei; wir setzen also $a = 0$. Ferner führen wir statt F eine andere Constante C ein, indem wir setzen:

$$F \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} = C$$

Dann wird:

$$\vartheta = \frac{C}{\sqrt{t}} e^{-\alpha \frac{x^2}{t}} \quad (96)$$

Für sehr kleine t hat $\frac{\alpha x^2}{t}$ bei jedem von Null verschiedenen x einen sehr großen Werth und die Exponentialfunction einen sehr kleinen. Zwar wird dann (C/\sqrt{t}) sehr groß; aber bei der Bestimmung seines Produktes mit der Exponentialfunction überwiegt deren Einfluss, wie über jede Potenz mit endlichem Exponenten. Es nähert sich also in der That ϑ bei sehr kleinen Werthen von t der Null, ausgenommen allein, wenn x^2 noch kleiner ist als t . In der unmittelbaren Nachbarschaft der Stelle $x = 0$ wird $\alpha x^2/t$ nicht überaus groß sein, die Exponentialfunction nicht verschwinden, der Einfluss von (C/\sqrt{t}) sich geltend machen, sogar überwiegen, und ϑ einen sehr großen Werth annehmen. Dann haben wir also einen solchen Anfangszustand mit discontinuirlicher Vertheilung der Wärme, wo im Punkte $x = 0$ im ersten Augenblick sehr hohe Temperatur, und gleich daneben die Temperatur Null herrscht.

Der Weg, auf dem wir zu der Lösung (96) gelangt sind, war ein so langwieriger, daß es von Interesse erscheint, zum Schlusse wieder zu verificiren, daß die Function überhaupt ein Integral der Differentialgleichung (38):

$$k \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} = c \cdot \varepsilon \frac{\partial \vartheta}{\partial t}$$

ist. Um dies zu zeigen, bilden wir:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = -\frac{1}{2} \cdot \frac{C}{t\sqrt{t}} e^{-\alpha \frac{x^2}{t}} + \frac{C}{\sqrt{t}} \cdot \frac{\alpha x^2}{t^2} \cdot e^{-\alpha \frac{x^2}{t}}$$

und andererseits:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = -\frac{2\alpha x}{t} \cdot \frac{C}{\sqrt{t}} e^{-\alpha \frac{x^2}{t}}$$

$$\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} = -\frac{2\alpha C}{t\sqrt{t}} e^{-\alpha \frac{x^2}{t}} + \frac{4\alpha^2 x^2}{t^2} \cdot \frac{C}{\sqrt{t}} e^{-\alpha \frac{x^2}{t}}$$

Der Vergleich zeigt, dafs:

$$\frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} = 4 \alpha \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial t}$$

und dafs also unser ϑ ein Integral der Differentialgleichung wird, wenn die Constante α so bestimmt ist, dafs:

$$4 \alpha = \frac{c \cdot \varepsilon}{k}$$

also gleich der Wärmecapacität der Volumeneinheit dividirt durch das Leitungsvermögen. Diese Vorschrift ist aber durch die Einführung von α nach Gleichung (90) bereits erfüllt.

Welche Anfangsvertheilung der Temperatur die Lösung (96) darstellt, wissen wir; der weitere Verlauf ist folgender. Sobald t einen endlich von Null verschiedenen Werth annimmt, ist $\vartheta_{x=0}$ nicht mehr unendlich groß:

$$\vartheta_{x=0} = \frac{C}{\sqrt{t}}$$

nimmt mit wachsendem t beständig ab. Für jede andere Stelle $x \geq 0$ wird die Temperatur, die zu Anfang verschwindet, für kleine von Null an wachsende Werthe der Zeit einen von Null verschiedenen Werth annehmen, weil für sie die Exponentialfunction in (96) von Null beginnend wächst. Und zwar fängt die Temperatur überall sofort nach der Zeit $t = 0$ an zu steigen.¹⁾ Indem also die Wärme

¹⁾ Wie diese merkwürdige Schlußfolgerung zu Stande gekommen ist, erhellt m. E. aus einem Vergleich der Wärmeleitung mit dem analogen hydrodynamischen Problem der Diffusion. Wenn analog den Gleichungen (10) S. 90 die Componenten einer Diffusionsströmung, z. B. eines Salzes in Lösung, proportional dem Concentrationsgefälle gesetzt werden, so wird damit die Geschwindigkeit, nicht die Beschleunigung, ponderabler Theilchen proportional der wirkenden Kraft gesetzt. Dabei ist dann das Vorhandensein einer starken Reibung vorausgesetzt; aber auch dann gilt die Proportionalität von Geschwindigkeit und Kraft erst, wenn letztere so lange gewirkt hat, dafs die Geschwindigkeit ihren constanten Endwerth erreicht hat. Dies wird zwar in sehr kurzer, aber doch nicht der Null gleichen Zeit der Fall sein. Insofern würden also die den Gleichungen (10) analogen Gleichungen für die Diffusion, wie man erkennt, in ihrer Gültigkeit beschränkt sein. Wenn es sich nun auch bei der Wärme nicht direct um Trägheit ponderabler Materie handelt, so handelt es sich doch, wenn man dem Vorgang der Leitung auf den Grund geht, um Uebertragung molecularer Energie, und wie man sich diese auch denken mag, ob durch Stöße oder sonstwie vermittelt: Zeit wird zu ihr erforderlich sein. Wenn es sich also um einen nicht-stationären Zustand handelt, können die

von der Stelle $x = 0$, auf welche sie zusammengedrängt war, abfließt, verliert sie dort ihre hohen Werthe, während sie sich gleichzeitig auf Schichten von endlicher Dicke ausbreitet und sie erwärmt. Für gröfsere Werthe der Zeit t nimmt die Temperatur auch an den Stellen, für welche $x \geq 0$ ist, wieder ab; denn für wachsendes t nähert sich auch bei ihnen die Exponentialfunction dem Werthe 1, so dafs dann auch an diesen Stellen der Einfluß des anderen Factors $\frac{C}{\sqrt{t}}$ überwiegt. Schliesslich, wenn für $t = \infty$ die Wärme sich in dem

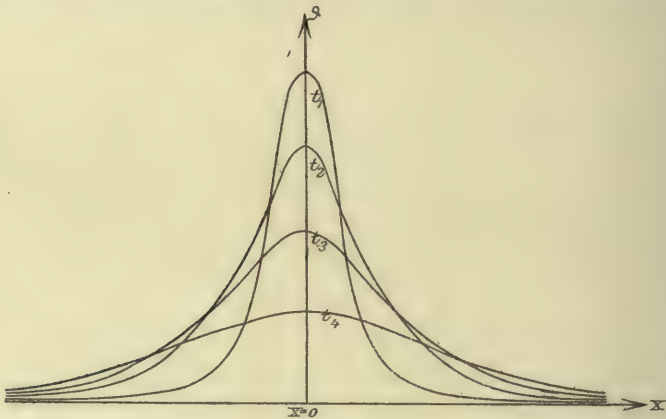


Fig. 11.

ganzen unendlich ausgedehnten Stabe oder Körper gleichmäfsig verbreitet hat, herrscht überall die Temperatur Null. Die Temperaturvertheilung für eine Reihe von auf einander folgenden immer gröfseren Zeiten t_1, t_2 u. s. w. veranschaulicht die folgende Zeichnung¹⁾ (Fig. 11).

§ 33. Die Anfangstemperatur sei eine beliebig gegebene Function einer Coordinate.

Nun wollen wir die Frage in Angriff nehmen, welche Function der einen Coordinate und der Zeit die Temperatur wird, wenn die Anfangsvertheilung in einem unbegrenzten Körper oder einem nicht-

Gleichungen (10) nicht absolut streng gültig sein. Im obigen Problem handelt es sich aber in den Momenten unmittelbar nach der Zeit $t = 0$ um einen extrem-nicht-stationären Zustand; daher jene merkwürdige Schlussfolgerung.

A. d. H.

¹⁾ Einen Anhalt für richtige Zeichnung der Curven bietet der Umstand, dafs ihre Einhüllenden zwei gleichseitige Hyperbeln sind.

A. d. H.

leitend umhüllten unendlich langen Stab als eine ganz beliebige Function der x -Coordinate gegeben ist. Diese Frage kann beantwortet werden, indem wir die in (91) vorkommenden Quadraturen ausführen, wo $f(s)$ dieselbe Function der Integrationsvariablen s ist, wie die gegebene Anfangsvertheilung der Temperatur:

$$\vartheta(x) = f(x)_{t=0}$$

von x . — Wir können die Lösung aber auch direct hinschreiben in Anknüpfung an die der soeben betrachteten Aufgabe, wie sie in (95) oder (96) angegeben wurde.

Dazu fassen wir zunächst nur die Ausbreitung derjenigen Wärmemenge ins Auge, welche ursprünglich enthalten ist in der unendlich dünnen Schicht zwischen den beiden Querschnitten $x = a$ und $x = a + da$ (Figur 12). Deren Abfluss wird so geschehen, als ob in allen anderen Schichten gar keine Wärme vorhanden wäre, also durch einen Ausdruck von der Form (95) beschrieben werden. Solcher Schichten, von denen die Wärme nach diesem Gesetz ab-

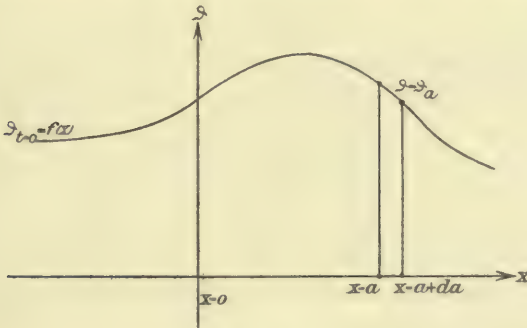


Fig. 12.

fließt, haben wir nun aber unendlich viele von $a = -\infty$ bis $a = +\infty$, alle mit einer gegebenen Anfangstemperatur neben einander liegend. Von jeder dieser Schichten fließt ihr Wärmehalt nach beiden Seiten hin ab; alle diese einzelnen Wärmeströme werden sich nach dem Principe der Superposition über einander lagern; so erkennt man, wie man aus (95) zur Lösung des allgemeinen Falles gelangt.

Wir wollen diese Superposition nun analytisch ausdrücken. Der Ausdruck (95) giebt ϑ als Function von x und t , wenn zur Zeit $t = 0$ alle Wärme in einer unendlich dünnen Schicht bei $x = a$ enthalten war. Ferner herrscht bei (95) in der Schicht, von welcher die Wärme ausgeht, ursprünglich eine unendlich hohe Temperatur,

durch deren Abfluß dann im übrigen Leiter weiterhin endliche Temperaturerhöhungen entstehen. Jetzt herrscht in der Schicht bei $x = a$ ursprünglich nur eine endliche Temperatur, deren Ausbreitung allein betrachtet nur unendlich kleine Temperaturerhöhungen im übrigen Leiter hervorrufen kann. Während bei (95) die Constante

$F = \int_{t=0}^{+\infty} \vartheta dx$ zufolge (92) einen endlichen Werth hat, muß sie jetzt,

wenn allein bei $x = a$ bis $a + da$ von Null verschiedenes $\vartheta_{t=0}$ angenommen wird, unendlich klein sein. Und zwar ist sie gleich dem Inhalte der zwischen Abscissenaxe, Curve $\vartheta = f(x)$ und den Ordinaten bei $x = a$ und $x = a + da$ liegenden Fläche; also $F = \vartheta_a \cdot da$. Wir erhalten mithin für die Temperatur als Function von x und t , wenn ursprünglich nur in der Schicht von $x = a$ bis $x = a + da$ Wärme vorhanden war, aus (95) den Ausdruck:

$$\vartheta_{da} = \vartheta_a \cdot \sqrt{\frac{\alpha}{\pi t}} \cdot e^{-\alpha \frac{(x-a)^2}{t}} \cdot da$$

Die Superposition der Temperaturerhöhungen, welche durch alle derartigen Einzelschichten von $a = -\infty$ bis $a = +\infty$ hervorgerufen wird, giebt:

$$\vartheta = \sqrt{\frac{\alpha}{\pi t}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \vartheta_a \cdot e^{-\alpha \frac{(x-a)^2}{t}} \cdot da \quad (97)$$

Dies ist ϑ als Function von t und x , wenn ϑ_a die für die Zeit $t = 0$ als ganz beliebige Function der x -Coordinate a gegebene Temperaturvertheilung bedeutet.

§ 34. Zu Anfang sei an einer Ebene ein Temperatursprung vorhanden.

Von der in (97) gewonnenen Lösung können wir eine wichtige Anwendung machen auf einen Fall, in welchem anfänglich ein Temperatursprung an einer Stelle vorhanden ist. Wir nehmen an, daß wir einen Körper von ursprünglich überall gleicher Temperatur ϑ_1 haben, begrenzt von einer ebenen Fläche $A \dots B$ (siehe Figur 13) und von dieser aus sich nach einer Seite hin (nach links) ins Unendliche erstreckend; von einem gewissen Moment an bringen wir ihn mit einem zweiten Körper in Berührung, der sich von der Berührungsfläche $A \dots B$ aus nach rechts hin ins Unendliche erstreckt und

ebenfalls ursprünglich überall gleiche Temperatur ϑ_2 hat, aber höhere als der andere Körper. Dann ist die anfängliche Temperaturvertheilung graphisch dargestellt durch C (links im Unendlichen), DEF (rechts im Unendlichen). Im weiteren Verlauf wird dann in Folge der Leitung durch die Grenzfläche $A \dots B$ hindurch der Temperatursprung sofort verschwinden; wenn auf beiden Seiten von

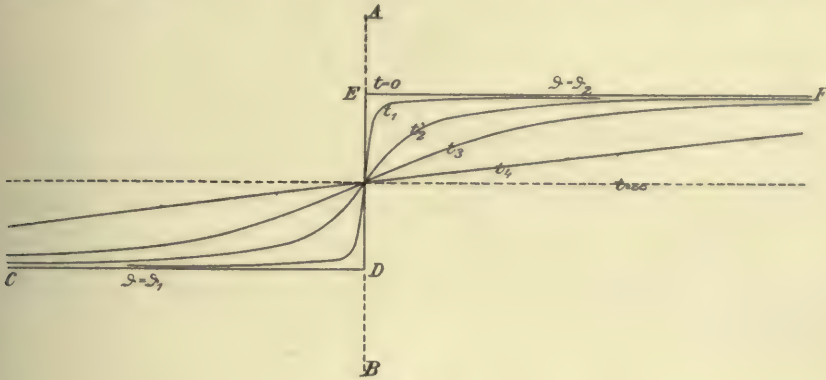


Fig. 13.

$A \dots B$ sich physikalisch alles symmetrisch verhält, wird in der Berührungsfäche sofort der Mittelwerth der Temperaturen ϑ_1 und ϑ_2 eintreten und weiterhin unverändert andauern. Gleichzeitig fließt andauernd Wärme durch die Berührungsfäche von rechts nach links, und der Abfall der Temperatur greift fortschreitend weiter nach rechts über, während nach links hin der Anstieg sich ausbreitet.

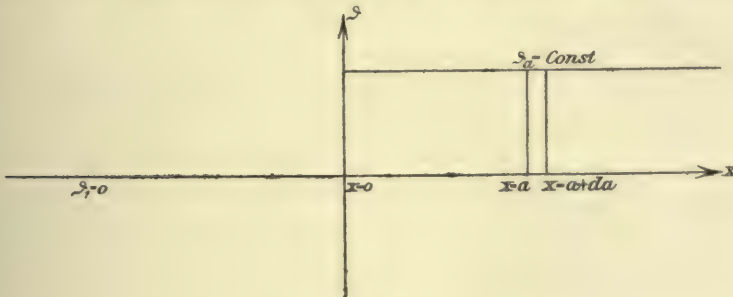


Fig. 14.

Dadurch entstehen die in der Figur gezeichneten successiven Temperaturvertheilungen für Zeitmomente t_1, t_2 u. s. f.

Den Temperaturverlauf für diesen Fall können wir jetzt, von der Lösung (97) ausgehend, sogleich angeben. Die Temperatur des kälteren Körpers (in der Figur 13 mit ϑ_1 bezeichnet) nehmen wir

zum Nullpunkt der Scale (Figur 14); der ursprüngliche Temperaturprung sei an der Stelle $x = 0$ vorhanden, die positive x -Seite sei die des wärmeren Körpers.

Dann verschwindet in (97) ϑ_a von $-\infty$ bis 0. Von 0 bis $+\infty$ ist ϑ_a constant, tritt also vor das Integrationszeichen, und wenn wir eine neue Constante einführen, indem wir setzen:

$$C = \vartheta_a \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}$$

erhalten wir:

$$\vartheta = \frac{C}{\sqrt{t}} \int_{a=0}^{a=\infty} e^{-\alpha \frac{(x-a)^2}{t}} \cdot da$$

Bei der Integration nach a sind x und t als Constante zu betrachten. Wir führen eine neue Integrationsvariable ein, indem wir setzen:

$$(a - x) \sqrt{\frac{\alpha}{t}} = \xi$$

woraus:

$$da = d\xi \sqrt{\frac{t}{\alpha}}$$

Ferner wird:

$$\text{für } a = 0 \quad \dots \dots \xi = -x \sqrt{\frac{\alpha}{t}}$$

$$\text{für } a = \infty \quad \dots \dots \xi = +\infty$$

Dies eingeführt, wird:

$$\vartheta = \frac{C}{\sqrt{\alpha}} \int_{\xi = -x \sqrt{\frac{\alpha}{t}}}^{\xi = +\infty} e^{-\xi^2} \cdot d\xi \quad (98)$$

welches ϑ in dieser Form nur durch die untere Integrationsgrenze Function von x und t ist. Der Werth des hier auftretenden bestimmten Integrals kann im Allgemeinen nicht in einem geschlossenen Ausdruck angegeben werden, sondern nur durch eine Reihenentwicklung. Nur in einem speciellen Fall läßt sich sein Werth direct angeben, nämlich dann, wenn wir ϑ suchen für die Grenzfläche $x = 0$. Denn in ihr wird:

$$\vartheta_{x=0} = \frac{C}{\sqrt{\alpha}} \int_0^{\infty} e^{-\xi^2} \cdot d\xi$$

Dies Integral ist dasselbe, welches wir auf Seite 120 mit J bezeichnet und auf Seite 121 gleich $\sqrt{\pi}/2$ gefunden haben. Es wird demnach:

$$\vartheta_{x=0} = \frac{C\sqrt{\pi}}{2\sqrt{\alpha}} \quad (99)$$

Nun war gemäß seiner Einführung auf vor. Seite $C = \vartheta_a \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}}$ und es ist also:

$$\vartheta_{x=0} = \frac{\vartheta_a}{2} \quad (99a)$$

womit sich bestätigt, dass die von der Zeit unabhängige Temperatur der Berührungsebene nach den Ueberlegungen von S. 129 gleich ist dem Mittelwerthe der Temperaturen der beiden Körper (gleiche Werthe von α für beide vorausgesetzt).

Für Punkte, die nicht in der Berührungsfläche liegen, für die also $x \geq 0$ ist, gilt der allgemeine Ausdruck (98) für ϑ . Setzen wir der Kürze halber:

$$x \sqrt{\frac{\alpha}{t}} = z$$

so ist:

$$\left. \begin{aligned} \vartheta &= \frac{C}{\sqrt{\alpha}} \left\{ \int_{-z}^0 e^{-\xi^2} d\xi + \int_0^{+\infty} e^{-\xi^2} \cdot d\xi \right\} \\ &= \frac{C}{\sqrt{\alpha}} \left\{ \frac{1}{2}\sqrt{\pi} + \int_0^z e^{-\xi^2} d\xi \right\} \end{aligned} \right\} \quad (100)$$

Im Vergleich mit $\vartheta_{x=0}$ ist das zweite Glied in der Klammer noch hinzugetreten; es ist gleichzeitig mit x größer oder kleiner als Null, und dadurch $\vartheta \geq \vartheta_{x=0}$ wie in Fig. 13.

Für dieses Glied wollen wir Reihenentwicklungen angeben. Wir können dasselbe schreiben:

$$\begin{aligned} \int_0^z e^{-z^2} dz &= \int_0^z \left(1 - z^2 + \frac{z^4}{1 \cdot 2} - \frac{z^6}{1 \cdot 2 \cdot 3} + \dots \right) dz \\ &= z - \frac{z^3}{3} + \frac{z^5}{5 \cdot 2!} - \frac{z^7}{7 \cdot 3!} + \dots \end{aligned}$$

Dies ist eine absolut convergente Reihe, wie hoch auch die Werthe des z steigen mögen. Denn, wenn wir z als gemeinsamen Factor herausnehmen, bleibt die Reihe:

$$1 - \frac{x^2}{3} + \frac{x^4}{5 \cdot 2!} - \frac{x^6}{7 \cdot 3!} + \dots$$

eine Reihe, welche stärker convergirt als die Exponentialreihe für e^{-x^2} , da ja in den Nennern die von Glied zu Glied wachsenden Zahlen 1, 3, 5, 7... hinzugekommen sind. Da nun die Exponentialreihe immer convergirt, convergirt die Reihe für das Integral a fortiori. Schnell convergirt sie allerdings nur, wenn x klein ist; d. h. wenn entweder x klein ist, wenn wir also Stellen in der Nähe der Berührungsebene betrachten; oder wenn t groß ist, also schon viel Zeit verflossen ist von dem Anfang der Wärmebewegung ab. Und zwar je größer x ist, d. h. je weiter entfernt von der Grenzfläche die Stelle ist, für welche wir den Gang der Temperatur suchen, desto größer muß auch t sein, damit wir wieder ein kleines x haben. Im quadratischen Verhältniß zu der steigenden Entfernung von der Grenzfläche muß längere Zeit verfließen, ehe die Reihenentwicklung wieder gleich schnell convergirt.

Da die Reihe bei großen Werthen von x eine unbequeme Berechnung liefert, ist es rathsam, für diesen Fall, also für die ersten Zeiten und in größeren Entfernungen von der Grenzfläche, eine andere Form für das Integral zu suchen. Es ist:

$$\int_0^z e^{-x^2} dx = \int_0^\infty e^{-x^2} dx - \int_z^\infty e^{-x^2} dx = \frac{1}{2}\sqrt{\pi} - \int_z^\infty e^{-x^2} dx$$

und das letzte Integral läßt sich durch wiederholte Anwendung partieller Integration in eine Reihe entwickeln:

$$\begin{aligned} \int_z^\infty e^{-x^2} dx &= - \int_z^\infty \frac{d(e^{-x^2})}{2x} = - \frac{e^{-x^2}}{2x} - \int_z^\infty \frac{e^{-x^2}}{2x^2} dx \\ &= \frac{e^{-z^2}}{2z} + \int_z^\infty \frac{d(e^{-x^2})}{4x^3} = \frac{e^{-z^2}}{2z} + \frac{e^{-z^2}}{4z^3} + \frac{3}{4} \int_z^\infty \frac{e^{-x^2}}{x^4} dx \\ &= \frac{e^{-z^2}}{2z} - \frac{e^{-z^2}}{4z^3} - \frac{3}{8} \int_z^\infty \frac{d(e^{-x^2})}{x^5} dx \end{aligned}$$

In dieser Weise kann man weitergehen und erhält:

$$\int_z^\infty e^{-x^2} dx = \frac{e^{-z^2}}{2z} \left\{ 1 - \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{x^2} + \frac{1 \cdot 3}{2 \cdot 2} \cdot \frac{1}{x^4} - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{2 \cdot 2 \cdot 2} \cdot \frac{1}{x^6} + \dots \right.$$

Wenn x verhältnißmäßig groß ist, ist dies eine gut convergirende Reihe; aber sie ist nicht absolut convergent. Zwar werden die Glieder im Anfange kleiner; aber da bei weiterem Fortschreiten im Zähler immer größere ungerade Zahlen hinzukommen, während im Nenner jedesmal dasselbe $2x^2$ hinzutritt, fangen von einem gewissen ab die Glieder wieder an größer zu werden. Die Reihe ist nur eine sogenannte semiconvergente. Summirt man die Glieder, so kommt man zunächst, wie sich beweisen läßt, immer näher heran an den Werth, den das Integral wirklich hat, und zwar wird wegen der abwechselnden Vorzeichen die Summe abwechselnd größer und kleiner. Summirt man bis zum kleinsten Glied, so kommt man am nächsten an den Werth des Integrals heran; bis dahin convergirt die Reihe. Nimmt man nur ein Glied mehr oder weniger, so erhält man Grenzen, zwischen denen der Werth des Integrals liegen muß. Summirt man weiter, so entfernen sich die Summen wieder von dem Werthe des Integrals und gehen abwechselnd nach oben und nach unten hin von ihm immer weiter aus einander. Zwar kann man nicht, wie bei einer vollkommen convergenten Reihe, ihren Werth mit jeder beliebigen Genauigkeit berechnen; aber durch Summation der Reihe, soweit sie convergirt, kann man doch mit einer Genauigkeit, die für große Werthe von x den praktischen Bedürfnissen genügend entspricht, ihren Werth berechnen.

Um uns eine vollständigere Vorstellung von dem Verlauf der Wärmeströmung zu bilden, wollen wir uns weiterhin vergegenwärtigen, welchen Werth der Abfall der Temperatur, also mit negativem Vorzeichen genommen $\frac{\partial \vartheta}{\partial x}$, an den einzelnen Stellen und zu verschiedenen Zeiten hat. Dem örtlichen jedesmaligen Werthe von $\partial \vartheta / \partial x$ ist auch die dortige augenblickliche Intensität des Wärmestromes proportional.

Aus (100) folgt für:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \frac{d \vartheta}{dx} \cdot \frac{\partial x}{\partial x} = \frac{C}{\sqrt{\alpha}} e^{-x^2} \cdot \sqrt{\frac{\alpha}{t}} \text{ oder also:}$$

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \frac{C}{\sqrt{t}} e^{-\alpha \frac{x^2}{t}} \quad (101)$$

Das ist dieselbe Function, die wir in (96) für das damalige ϑ hatten und deren Verlauf wir damals discutirten. Es folgt jetzt entsprechend für den Abfall der Temperatur und die Intensität des

Wärmestromes: sie ist bei $x = 0$, d. h. in der Berührungsebene des heißen und des kalten Körpers im ersten Augenblick unendlich groß, und wird dort mit wachsender Zeit, je länger die Wärme schon geflossen ist, immer kleiner. Diese Abnahme geschieht umgekehrt proportional der Quadratwurzel aus t . Nach unendlich langer Zeit, wenn völliger Temperatúrausgleich zwischen beiden Körpern eingetreten ist, wird auch die Strömung gleich Null.

An Stellen, die nicht in der Berührungsebene liegen, nimmt die Strömung von Null an zuerst zu, und nach Erreichung eines Maximums wieder bis zu Null ab. Je weiter die Stelle von der Ebene $x = 0$ entfernt ist, um so kleiner ist das Maximum der Strömung, welches erreicht wird, und um so länger dauert es bis zu seinem Eintritt. In der Berührungsebene herrscht jederzeit die stärkste Strömung im Vergleich mit allen anderen Stellen.

Das wäre eine Beschreibung der Art und Weise, wie der Ausgleich eines ursprünglich an einer Stelle vorhandenen jähen Abfalls der Temperatur erfolgt. Die genauere Betrachtung der Figur 13 auf Seite 129 läßt den beschriebenen Verlauf anschaulich erkennen.

§ 35. Eine Endfläche eines ursprünglich heißen Körpers wird dauernd auf constanter niedriger Temperatur erhalten.

Unsere Formeln geben ohne Weiteres auch die Lösung für einen anderen Fall. In der Ebene $x = 0$ herrscht — abgesehen vom Zeitpunkt t absolut gleich 0 — beständig die constante Temperatur (99) bzw. (99a):

$$\vartheta_{x=0} = \frac{C \cdot \sqrt{\pi}}{2 \cdot \sqrt{\alpha}} = \frac{\vartheta_a}{2}$$

Dabei war die Anfangstemperatur des auf der negativen x -Seite befindlichen Körpers gleich Null angenommen worden; die Anfangstemperatur des Körpers auf der positiven x -Seite war $\vartheta_a = 2 \vartheta_{x=0}$. Wir werden für letzteren Körper denselben Temperaturverlauf wie bisher erhalten, wenn wir, statt ihn mit einem anderen kälteren Körper in Berührung zu bringen, für ihn die Bedingung stellen, daß vom Augenblick $t = 0$ ab seine Oberfläche $x = 0$ auf einer constanten niedrigeren Temperatur gehalten wird.¹⁾ Wenn wir nun weiterhin letztere Temperatur als den Nullpunkt der Scale wählen,

¹⁾ Experimentelle Verwirklichung eines solchen Falles und Benutzung zur Bestimmung von Wärmeleitfähigkeiten siehe F. A. SCHULZE, WIED. Ann. d. Physik Bd. 66, 1898, S. 207.

so besaß der (jetzt allein betrachtete) Körper bis zum Augenblick $t = 0$ die überall gleiche Temperatur:

$$\Theta = \frac{\vartheta_a}{2} = \frac{C\sqrt{\pi}}{2 \cdot \sqrt{\alpha}} \quad (102)$$

Auf die Werte von $\frac{\partial \vartheta}{\partial x}$ nach (101) hat die Verlegung des Nullpunktes der Scale keinen Einfluss. Es wird also:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = 2 \Theta \sqrt{\frac{\alpha}{\pi t}} e^{-\frac{x^2}{4t}} \quad (101^*)$$

An Stelle von ϑ , wie es durch (100) gegeben war, tritt bei der Verlegung:

$$\vartheta^* = \frac{C}{\sqrt{\alpha}} \int_0^{x\sqrt{\frac{\alpha}{t}}} e^{-\xi^2} d\xi = \frac{2\Theta}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x\sqrt{\frac{\alpha}{t}}} e^{-\xi^2} d\xi \quad (100^*)$$

§ 36. Anwendung auf die säculare Abkühlung der Erde.

Bei dieser letzten modificirten Fassung des Problems lässt sich seine Lösung anwenden auf die Frage nach der Abkühlung des gesammten Erdkörpers. Aus vielen Gründen ist es sehr wahrscheinlich, daß die Erde sich ursprünglich in feuerflüssigem Zustande befunden hat. Sie kühlte sich von der Oberfläche her ab durch Ausstrahlung gegen den Weltraum von sehr tiefer Temperatur, während sie an Einstrahlung nur diejenige der Sonne und der Gestirne empfing, die weit kleiner war als jene Ausstrahlung. So lange nun die Erde sich noch in geschmolzenem Zustande befand, sanken die an der Oberfläche kälter und dichter gewordenen Schichten in die Tiefe,¹⁾ während aus dieser neue heißere Massen nach oben strömten. So konnte durch Convection die Temperatur des flüssigen Erdballes ausgeglichen werden. Allmählich sank die Temperatur so weit, daß an der Oberfläche eine Kruste erstarrte, wie es noch jetzt bei ähnlichem Material, aus Vulcanen ausfließender Lava sichtbar ist. Vielleicht barsten diese ersten Krusten noch, und sanken schollenweise in die Tiefe, bis sie ein Gerüst bildeten, welches schließlichs die erneut gebildete Kruste hielt. Von da ab wurde die Wärme aus dem Innern nicht mehr durch Convection bis an die

¹⁾ Diesem Untersinken konnte eine Grenze dadurch gesteckt sein, daß die innersten Schichten der Erde eine größere mittlere Dichtigkeit besitzen, als die an der Oberfläche.
A. d. H.

Oberfläche geführt, sondern konnte zu dieser nur vermittelt der recht schlechten Leitung durch die feste Kruste gelangen. Die starke Ausstrahlung der Oberfläche mußte dann zur Folge haben, daß verhältnißmäßig ganz kurze Zeit nach dem Erstarren der bleibenden Kruste diese an der Oberfläche schon abgekühlt war bis auf Temperaturen, welche den jetzt herrschenden sehr nahe lagen. Von der Zeit des Erstarrens der bleibenden Kruste ab geschah also der weitere Verlauf annähernd so, wie bei einem Körper von ursprünglich überall gleicher, hoher Temperatur, dessen Oberfläche von jenem Augenblicke ab auf constanter tieferer Temperatur gehalten wird.

Von der voraufgegangenen höheren Temperatur beobachtet man heutzutage als Folge nur noch die Zunahme der Temperatur, wenn man in das Innere der Erde dringt. Nach Sir WILLIAM THOMSON¹⁾ beträgt sie in demselben Gestein bei Edinburgh, in welchem FORBES die auf Seite 109 erwähnten Untersuchungen anstellte, 1° Celsius auf 90 englische Fuß Tiefe. Dies wäre der Werth von $\partial \vartheta / \partial x$ an der Stelle $x = 0$, für den die theoretische Beziehung (101*) auf vor. Seite ergibt, daß er der Quadratwurzel aus der verflossenen Zeit umgekehrt proportional ist:

$$\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right)_{x=0} = 2\Theta \sqrt{\frac{\alpha}{\pi t}} \quad \text{oder}$$

$$\sqrt{t} = \frac{2 \cdot \sqrt{\alpha}}{\sqrt{\pi} \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right)_{x=0}} \Theta \quad (103)$$

Wenn die Anfangstemperatur Θ bekannt wäre, und ihr Werth sowie der von $\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right)_{x=0}$ für die Jetztzeit und der von α eingesetzt werden, kann man aus vorstehender Gleichung die Zeit berechnen, welche seit der Bildung der bleibenden starren Oberfläche verstrichen ist. Ehe wir dies ausführen, wollen wir (103) noch auf Homogenität der beiden Seiten bezüglich der Größenart prüfen.

Θ ist in derselben Scale wie der Zähler von $\partial \vartheta / \partial x$ anzugeben; dann fällt die Einheit der Temperatur vollkommen heraus. Nach

¹⁾ W. THOMSON: *secul. cooling of the earth*; Transactions Roy. Soc. Edinburgh; vol. 23, 1864; THOMSON und TAIT, *Handbuch d. theoret. Physik*, deutsch von HELMHOLTZ und WERTHEIM, Bd. I, Theil 2, p. 434. Dasselbst auch die Uebersetzungen, welche rechtfertigen, daß die obigen Formeln, die für ein eben begrenztes Medium gelten, auf die Erdkugel angewendet werden.

Gleichung (90) ist $\alpha = \frac{c \cdot \varepsilon}{4k}$ und nach den Ableitungen auf S. 33 u. 34 ist in Bezug auf die Dimensionen:

$$\left[\frac{k}{c \cdot \varepsilon} \right] = \frac{[L^2]}{[T]}$$

Also:

$$[\alpha] = \left[\frac{c \cdot \varepsilon}{k} \right] = \frac{[T]}{[L^2]}$$

$$[\sqrt{\alpha}] = \frac{[\sqrt{T}]}{[L]}$$

Dies, wie auf der rechten Seite von (103), multiplicirt mit der im Nenner von $\partial \vartheta / \partial x$ vorkommenden Länge von 90 Fuſs giebt also in der That die Quadratwurzel einer Zeit, wie auf der linken Seite.

Wenn wir nun einen Zahlenwerth von α auf der rechten Seite einführen wollen, so haben ja allerdings die verschiedenen Gesteine, aus denen die Oberfläche der Erde besteht, nicht ganz gleiche Dichtigkeit ε , specifische Wärme c und Leitungsvermögen k ; aber die verschiedenen Werthe entfernen sich doch nicht sehr weit von einander, und wir können immerhin einen mittleren Werth für die Constante α annehmen.

Aus seinen Messungen über das Eindringen der Jahresschwankungen der äußeren Temperatur (S. 111) fand FORBES:

$$\frac{k}{c \cdot \varepsilon} = 400 \frac{[\text{engl. Fu/s}]^2}{\text{Jahre}}$$

Es ist zunächst von Interesse anzugeben, wie groß die Dichtigkeit ($-q_x$) des Wärmestromes ist, welcher dem jetzigen Abfall der Temperatur an der Oberfläche entsprechend aus dem Innern der Erde hervordringt. Diese Stromdichte ist gleich:

$$-q_x = k \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right)_{x=0}$$

oder wenn wir $k = 400 \cdot c \cdot \varepsilon$ und $\left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{1 \text{ Centigrad}}{90 \text{ engl. Fu/s}}$ einsetzen:

$$-q_x = k \cdot \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right)_{x=0} = \frac{400}{90} \cdot c \cdot \varepsilon = \text{rund } 4 \cdot c \cdot \varepsilon$$

Dies heißt in Worten: Die Wärmemenge, welche in einem Jahre durch einen Querschnitt von einem engl. Quadratfuß nach

oben dringt (linke Seite der Gleichung) würde einen Cubikfuß (Masse ε) des Gesteins um rund 4 Centigrad erwärmen können.

Diese Werthe in die Gleichung (103) eingesetzt ergibt bei Annahme eines plausiblen Werthes für die Anfangstemperatur $\Theta_{t=0}$, welche Zeit t vergangen sein müßte, damit der aus dem Innern der Erde dringende Wärmestrom auf seine jetzige Gröfse heruntergegangen ist. Man findet:

$$t = \frac{4 \alpha}{\pi \cdot \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right)_{x=0}^2} \Theta^2$$

oder da nach (90): $4 \alpha = \frac{c \cdot \varepsilon}{k}$

$$t = \frac{c \cdot \varepsilon}{k} \cdot \frac{\Theta^2}{\pi \cdot \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial x} \right)_{x=0}^2} = \frac{1}{400} \cdot \frac{90^2}{\pi} \cdot \Theta^2$$

$$= 6,44 \Theta^2$$

Nimmt man zunächst mit Sir WILLIAM THOMSON als Anfangstemperatur der soeben endgültig fest gewordenen Erdrinde 7000° Fahrenheit gleich rund 3900 Centigrad an, bei welcher Temperatur die am schwersten schmelzbaren Gesteine wohl noch festen Zustand haben könnten, so erhält man

$$t = 98 \text{ Millionen Jahre.}$$

Höhere Anfangstemperatur wird man schwerlich annehmen dürfen, und eine längere Zeit für die seit der ersten bleibenden Krustenbildung verstrichene dürfte daher, so weit die hier vorliegenden Erwägungen in Betracht kommen, ausgeschlossen sein. Nimmt man niedrigere Werthe für Θ an, so gehen die Werthe für t in quadratischen Verhältnissen herunter. Wenn Θ zur Hälfte des obigen Werthes, also zu 1950° Celsius angenommen wird, bei welcher Temperatur sicher viele Gesteine fest, andere flüssig gewesen wären, welche Annahme wohl die grösste Wahrscheinlichkeit für sich haben würde, so folgt:

$$t = 24\frac{1}{2} \text{ Millionen Jahre.}$$

Die Schätzungen der Geologen über die Zeiträume, welche zur Gesteinsbildung aus wässerigen Absätzen von Gneifsen und Urschiefern an bis zum Alluvium erforderlich waren, lassen die Zeit von 24 $\frac{1}{2}$ Millionen Jahren hierfür als wohl möglich erscheinen.

Poisson hat nun eine andere Hypothese aufgestellt für die Herkunft des jetzt noch im Innern der Erde vorhandenen Wärmeveroraths: dafs nämlich in nicht allzu weit zurückliegender Zeit eine vorübergehende mäfsige Erhitzung der Erde stattgefunden habe, welche die organischen Wesen nicht getödtet haben sollte; von dieser Erhitzung her sei das Innere noch nicht völlig abgekühlt. Ursache dieser mäfsigen Erhitzung könnten etwa chemische Processe im Erdinnern gewesen sein; oder das ganze Sonnensystem könnte durch Annäherung anderer Weltkörper stark erwärmt worden sein. Auch bei dieser Hypothese müfste die obige Beziehung zwischen Anfangstemperatur, oder vielmehr zwischen dem Ueberschufs Θ über die als Nullpunkt gewählte Temperatur der Jetztzeit einerseits und der seit der Erwärmung verstrichenen Zeit t andererseits gelten. Nehmen wir kleinere Werthe für Θ an, so kommen wir bei $\Theta = 975^{\circ}$ Celsius auf $t = 6\,125\,000$ Jahre; aber eine so starke Erhitzung, bis zum Glühen, würde Poisson's Hypothese nicht annehmen wollen und schwerlich erklären können.

Bei Annahme eines $\Theta = 97,5^{\circ}$ wird $t = 61\,250$ Jahre. Diese Zeit ist für das Entstehen der sedimentären geologischen Formationen schon viel zu kurz; sie würde nicht einmal bis zur Tertiärepoche zurückgehen; und doch wäre bei der vorübergehenden Erwärmung alles organische Leben auf der Erde ausgestorben, im Widerspruch mit der Continuität der versteinerten Pflanzen und Thiere, die für jene Vergangenheit unzweifelhaft vorhanden ist. Erst wenn wir eine Anfangstemperatur $\Theta = 32,5^{\circ}$, also eine um $32\frac{1}{2}^{\circ}$ höhere Temperatur als die jetzige annehmen, so würde bei ihr an den Polen wenigstens sicherlich Flora und Fauna nicht zerstört worden sein. Aber diese Erwärmung hätte stattfinden müssen vor $t = 6806$ Jahren, also zu einer bereits in die Menschengeschichte hineinfliegenden Zeit. Es ist aber unmöglich, dafs zur Zeit des Pyramidenbaues in Aegypten, während in Europa Eisbären und Mammuths lebten, eine Erhitzung der Erdoberfläche um rund 30° über die jetzige Temperatur stattgefunden habe. Die Hypothese einer einmaligen vorübergehenden mäfsigen Erhitzung der Erde wird also durch diese Schlußfolgerungen ausgeschlossen, und das ist jedenfalls schon von Wichtigkeit. Die Berechnung der Zeit, welche seit Bildung einer festen Oberfläche der ursprünglich feuerflüssigen Erde verstrichen ist, zu $24\frac{1}{2}$ bis 98 Millionen Jahre ist zwar höchst unsicher; doch widersprechen ihr nicht die geologischen Daten.

§ 37. Beziehungen der Probleme von § 32 und § 34 zu den analogen Problemen für Stäbe von endlicher Länge.¹⁾

Wir wollen nun noch kurz zurückkommen auf Probleme, die dem zuletzt behandelten für unbegrenzte Medien analog sind, aber jetzt wieder für endlich lange Stäbe bei Ausschluß äußerer Wärmeabgabe gestellt werden sollen. Für solche können wir die Fragen aufwerfen: wie wird der Verlauf der Temperatur, wenn diese zu Anfang nur in einer unendlich dünnen Querschicht von Null verschieden war, in ihr aber sehr hohe Werthe hatte? und welches ist ihr Verlauf, wenn die beiden Endflächen eines ursprünglich an allen Stellen gleich heißen Stabes von dem Augenblick $t = 0$ ab auf einer constanten niedrigeren Temperatur gehalten werden, welcher Fall dem in § 35 besprochenen analog ist? In Anknüpfung an die allgemeine Lösung für endliche Stäbe durch FOURIER'sche Reihen, wie sie im fünften Kapitel entwickelt wurde, kann man durch solche sich die gegebenen Anfangsvertheilungen darstellen und hat dann auch den ganzen weiteren Verlauf der Temperatur. Dabei wären dann die gegebenen Anfangstemperaturen $\vartheta_{t=0}$ über die endliche Länge des Stabes hinaus, rein mathematisch betrachtet, als periodisch sich wiederholende Functionen $f(x)$ fortgesetzt zu denken.

Das erste Problem wollen wir nur unter vereinfachenden Annahmen betrachten. Wir nehmen den Stab als von $-L$ bis $+L$ sich erstreckend an (nicht wie im fünften Kapitel von $x = 0$ bis $x = +L$). Wir bekümmern uns nicht um die an den Enden vorgeschriebenen Grenzbedingungen.²⁾ Solche würden auch garnicht vorgeschrieben

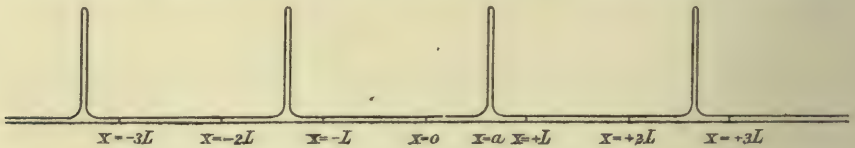


Fig. 15.

sein, wenn wir statt eines geraden Stabes einen dünnen Ring von der Länge $2L$ betrachten (siehe die Fußnote auf S. 114). Für ihn

¹⁾ Die in diesem Paragraphen ausgeführten Beziehungen hat HELMHOLTZ nur angedeutet. A. d. H.

²⁾ Es wäre nicht schwierig, an die folgenden Rechnungen auch noch solche für vorgeschriebene Grenzbedingungen anzuknüpfen; das würde aber allzuweit von den Andeutungen HELMHOLTZ' abliegen. A. d. H.

gelten die folgenden Betrachtungen in aller Strenge. Ursprünglich herrsche bei $x = a$ eine unendlich hohe, sonst überall verschwindende Temperatur. Dieser Verlauf von $\vartheta_{t=0} = f(x)$ von $-L$ bis $+L$ ist für jede Periode von $2L$ zu wiederholen (Fig. 15).

Festzusetzen ist dann noch [analog (88) bezw. (92)], wenn F eine von Null verschiedene endliche Gröfse bedeutet, dafs:

$$\int_{-L}^{+L} \vartheta_{t=0} dx = \int_{-L}^{+L} f(x) dx = F$$

Zur Darstellung des Anfangszustandes durch eine FOURIER'sche Reihe benutzen wir deren Form, wie sie in (87) hingeschrieben war:

$$\vartheta_{t=0} = \frac{F}{2L} + \sum_{\alpha=1}^{\infty} \frac{1}{L} \int_{-L}^{+L} f(s) \cos \left[\frac{\alpha \pi (x-s)}{L} \right] \cdot ds$$

$f(s)$ ist von Null verschieden nur unendlich nahe bei $s = a$; vor das Integralzeichen tritt daher der Werth des cosinus für $s = a$; das Integral, welches noch bleibt, ist gleich F ; und es wird:

$$\vartheta_{t=0} = \frac{F}{2L} + \sum_{\alpha=1}^{\infty} \frac{F}{L} \cos \left[\frac{\alpha \pi (x-a)}{L} \right]$$

In dieser Form dargestellt werden für $x = a$ alle Glieder der \sum gleich F/L und ϑ in der That unendlich. Für alle von a verschiedenen Werthe von x wird der Werth der Summe unbestimmt; sie convergirt nicht, sondern oscillirt; absolute Convergenz ist ja auch bei dem vorgeschriebenen discontinuirlichen Verlauf nicht möglich. Diese Schwierigkeit fällt, wie wir wissen, weg, wenn wir ϑ für ein noch so kleines, von Null verschiedenes t bilden. Denn es wird für spätere Zeiten durch den Hinzutritt derselben Exponentialfunctionen von t wie auf Seite 118

$$\vartheta = \frac{F}{2L} + \frac{F}{L} \sum_{\alpha=1}^{\infty} e^{n_{\alpha} t} \cos \left[\frac{\alpha \pi (x-a)}{L} \right] \quad (104)$$

wo:

$$n_{\alpha} = -\frac{\alpha^2 \pi^2}{4\alpha L^2}$$

und wo α die durch (90) eingeführte Abkürzung ist.

In der vorstehenden Summe sind solche Factoren $e^{n_{\alpha} t}$ zu den Gliedern hinzugetreten, welche nach dem in § 26 für die FOURIER'schen Reihen geführten Beweis der Convergenz diese bewirken, auch

für jede noch so kleine Zeit. In (104) haben wir die Lösung unseres ersten Problems. Würden wir in ihr wieder die Stablänge $2L$ überaus groß werden lassen, so daß die Enden $\pm L$ ins Unendliche rücken, und führen wie auf Seite 116 oben und 118 unten ein:

$$\sigma = \frac{\alpha \pi}{L} \quad d\sigma = \frac{\pi}{L}$$

so wird:

$$\vartheta = \frac{F}{\pi} \int_0^{\infty} d\sigma \cdot e^{\sigma a t} \cdot \cos [\sigma(x - a)]$$

in Uebereinstimmung mit dem auf Seite 119, unten, gefundenen Werth für ϑ , für welchen weiterhin die Form (95) ausgerechnet wurde:

$$\vartheta = F \sqrt{\frac{\alpha}{\pi t}} \cdot e^{-\alpha \frac{(x-a)^2}{t}} \quad (95)$$

Wir können nun auch von dieser Lösung für einen unendlich langen Stab ausgehend die Lösung für einen endlichen Stab angeben. Denn letztere stimmt, wie aus Figur 15 ersichtlich, mit derjenigen für einen unbegrenzten Stab, wenn in diesem Wärme ursprünglich angehäuft war nicht nur in der unendlich dünnen Schicht bei $x = a$, sondern auch bei $x = -2L + a$, bei $x = +2L + a$, bei $x = \pm 4L + a$ u. s. f. Wir haben also alle Lösungen (95) für diese Ausgangsschichten der Wärme bei $x = a \pm 2\alpha L$ zu bilden und zu addiren; oder wir erhalten:

$$\vartheta = F \sqrt{\frac{\alpha}{\pi t}} \sum_{\alpha = -\infty}^{+\infty} e^{-\alpha \frac{(x - a + 2\alpha L)^2}{t}}$$

Diese Lösung ist gleich der in (104) gefundenen,¹⁾ und nur der Form nach von ihr verschieden.

Die zweite Frage, die wir auf Seite 140 aufwarfen, würde dem Anfangszustande entsprechen, daß für die ganze Länge des Stabes (jetzt nicht mehr von $x = -L$, sondern wieder:) von $x = 0$ bis $x = +L$ die Temperatur denselben Werth Θ (Bezeichnung wie in Gleichung 102 u. ff., 100*, 101*) hat, und daß weiterhin die Temperatur der beiden Stabenden dauernd auf einem niedrigeren Werth erhalten wird, den wir als Nullpunkt der Scale wählen

¹⁾ Wie aus der Theorie der linearen Transformation der Theta-Functionen bewiesen werden kann. A. d. H.

wollen. Schon aus bloßen Symmetriegründen ist ersichtlich, daß diese constante Temperatur für die Stabenden dauernd stattfindet, wenn wir beide letzteren in Berührung bringen mit ganz gleichen Stäben, die aber um Θ kälter sind als die verlangte constante Temperatur der Stabenden, analog den Ueberlegungen von § 35 (und wenn noch weiter in dieser Weise abwechselnd warme und kalte gleich lange mit den Endflächen einander berührende Stäbe folgen). Wir müssen uns also $\vartheta_{t=0} = f(x)$ in der Weise über die Stabenden

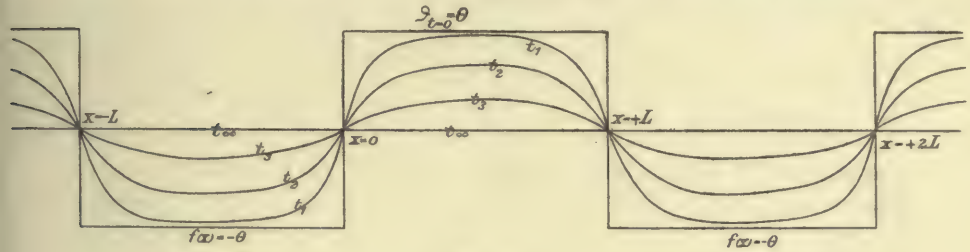


Fig. 16.

hinaus fortgesetzt denken, wie Figur 16 darstellt. Den weiteren Verlauf der Temperatur für spätere Zeiten $t_1, t_2, \dots, t_\infty$ stellen dann die entsprechend bezeichneten Curven dar.

Wollen wir $\vartheta_{t=0} = f(x)$ durch eine FOURIER'sche Reihe darstellen, so brauchen wir nur die Sinus-Glieder, da die Function von $x = 0$ bis $x = -L$ entgegengesetzt gleiche Werthe hat, wie von $x = 0$ bis $x = +L$. Wir werden also setzen:

$$\vartheta_{t=0} = \sum_a B_a \sin \frac{a \pi x}{L}$$

und es wird:

$$B_a = \frac{1}{L} \int_{-L}^{+L} \vartheta_{t=0} \cdot \sin \left(\frac{a \pi x}{L} \right) \cdot dx$$

Da $\vartheta_{t=0}$ sowohl, wie die Sinus von $-L$ bis 0 entgegengesetzt gleiche Werthe durchlaufen wie von 0 bis $+L$, wird auch:

$$B_a = \frac{2}{L} \int_0^L \vartheta_{t=0} \cdot \sin \left(\frac{a \pi x}{L} \right) dx$$

oder da $\vartheta_{t=0}$ von 0 bis L constant gleich Θ ist:

$$B_a = \frac{2\Theta}{L} \int_0^L \sin \left(\frac{a \pi x}{L} \right) \cdot dx = \frac{2\Theta}{a \pi} \cdot \left\{ -\cos \frac{a \pi x}{L} \right\}_{x=0}^{x=L}$$

Die zwischen den Grenzen genommene Klammer ist gleich $(1 - \cos a\pi)$, wird also, wenn a eine gerade Zahl ist, gleich Null; wenn a eine ungerade Zahl, gleich 2. Es wird also:

$$\vartheta_{t=0} = \frac{4\Theta}{\pi} \sum_{a=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{1}{a} \sin\left(\frac{a\pi x}{L}\right)$$

Diese Reihe ist nur bedingt convergent: entsprechend dem discontinuirlichen Verlaufe von $f(x)$. Die Reihe für Werthe von $t > 0$ wird aber wieder absolut convergent:

$$\vartheta = \frac{4\Theta}{\pi} \sum_{a=1,3,5,\dots}^{\infty} \frac{1}{a} e^{-a^2 t} \sin\left(\frac{a\pi x}{L}\right) \quad (105)$$

Hiermit haben wir die Lösung für den Stab von der Anfangstemperatur Θ , dessen beide Enden von $t = 0$ ab beständig auf der Temperatur Null gehalten werden. Aus (105) können wir die Lösung für $L = \infty$ wiederfinden. Setzen wir wieder $\frac{a\pi}{L} = \sigma$, so wächst jetzt a in Schritten von je zwei Einheiten, also σ in Schritten von je $\frac{2\pi}{L} = d\sigma$, und es wird für über jede Grenze wachsende Stablänge:

$$\vartheta = \frac{2\Theta}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{d\sigma}{\sigma} \cdot e^{-\frac{\sigma^2}{4a} t} \cdot \sin(\sigma x)$$

In dem Integral tritt x nur als Parameter auf; also ist:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = \frac{2\Theta}{\pi} \int_0^{\infty} d\sigma \cdot e^{-\frac{\sigma^2}{4a} t} \cdot \cos(\sigma x)$$

Dies ist dasselbe Integral wie auf S. 119 unten (hinter Gleichung 92), damals aber für ϑ selbst, wenn das dortige $F = 2\Theta$ und $a = 0$ gesetzt wird; also wird nach (94) und (95) jetzt:

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial x} = 2\Theta \sqrt{\frac{a}{\pi t}} \cdot e^{-a \frac{x^2}{t}}$$

und:

$$\vartheta = 2\Theta \sqrt{\frac{a}{\pi t}} \int_0^x e^{-a \frac{x^2}{t}} dx$$

wo als untere Grenze deshalb Null zu nehmen ist, weil für $x = 0$ auch $\vartheta = 0$ sein soll.

Dies wäre die Lösung für das Problem, wie es in § 35 defnirt wurde. In der That sieht man leicht, dafs das damalige ϑ^* der Gleichung (100*) gleich ist unserem jetzigen ϑ .

Für die Anwendung der Lösungen (104) und (105) auf sehr dünne Ringe gilt die Anmerkung auf S. 114. In (104) ist die Lösung gegeben für den Fall, dafs eine Schicht eines Ringes von der Axenlänge $2L$ ursprünglich auf unendlich hohe Temperatur erwärmt war; in (105) für den Fall, dafs die eine Ringhälfte die Temperatur $+\theta$, die andere $-\theta$ besafs.

Achtes Kapitel.

§ 38. Die Temperatur sei Function der Zeit und der Entfernung von einem gegebenen Punkte.¹⁾

Von nicht stationären Wärmeströmungen haben wir bisher nur solche Fälle behandelt, in denen die Temperatur aufser von der Zeit noch von der Abmessung x in einer geradlinigen Richtung abhängig war. Zum Schluß unserer Betrachtungen über die Wärmeleitung wollen wir auch noch zeigen, wie man zu der Lösung gelangt für den Fall, dafs ϑ Function ist aufser von t noch vom Abstände r gerechnet von einem festen Punkt aus, etwa vom Anfangspunkte der Coordinaten. Die Isothermen sind dann concentrische Kugeln; aber im Gegensatz zu der stationären Strömung, die auf S. 68 u. 69 betrachtet wurde, haben zwar zu einer bestimmten Zeit alle Punkte einer Kugelfläche dieselbe Temperatur; deren Werth ist aber zu verschiedenen Zeiten verschieden.

Wir müssen Lösungen der Gleichung (33):

$$k \Delta \vartheta = c \cdot \varepsilon \frac{\partial \vartheta}{\partial t}$$

für diesen Fall suchen. Für $\Delta \vartheta$ gilt dann der in (37) abgeleitete Werth:

$$\Delta \vartheta = \frac{1}{r} \frac{\partial^2 (r \vartheta)}{\partial r^2}$$

wo jetzt das Zeichen der partiellen Differentiation zu schreiben ist,

¹⁾ Nach dem Notizbuch ausgearbeitet.

A. d. H.

da ϑ auch von t abhängt. Wir erhalten mithin die Differentialgleichung:

$$\frac{k}{r} \cdot \frac{\partial^2 (r \vartheta)}{\partial r^2} = c \cdot \varepsilon \cdot \frac{\partial \vartheta}{\partial t}$$

oder da r unabhängige Variable ist, wie t , also t gegenüber constant:

$$k \cdot \frac{\partial^2 (r \vartheta)}{\partial r^2} = c \cdot \varepsilon \frac{\partial (r \vartheta)}{\partial t}$$

Nennen wir:

$$\varphi = r \cdot \vartheta$$

so muß sein:

$$k \frac{\partial^2 \varphi}{\partial r^2} = c \cdot \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial t}$$

Das ist für φ als Function von t und r dieselbe Differentialgleichung, wie (38) für ϑ als Function von t und x , oder wie (39), wenn $h = 0$ gesetzt wird. Es gilt daher auch eine Lösung analog (40):

$$\varphi = A \cdot e^{nt+lr}$$

wo wie (41) (für $h = 0$) sein muß:

$$k \cdot l^2 = c \cdot \varepsilon \cdot n$$

Es wird also jetzt:

$$\vartheta = \frac{A}{r} e^{nt+lr} = \frac{A}{r} e^{\frac{kl^2}{c \cdot \varepsilon} t + lr}$$

Damit haben wir den Ausgangspunkt für die Lösung von Strömungsproblemen in Kugeln, die den früher gelösten für Stäbe ganz analog sind. Setzen wir z. B. wie in (46):

$$l = i \lambda$$

so erhalten wir Lösungen von der Form:

$$\vartheta = \frac{A}{r} e^{-\frac{k \lambda^2}{c \cdot \varepsilon} \cdot t} \frac{\cos(\lambda r)}{\sin(\lambda r)}$$

durch die wir Probleme lösen können, die denjenigen des NEUMANN'schen Stabes analog sind. Setzen wir wie vor Gleichung (69):

$$n = i \nu$$

so erhalten wir die Lösung für den Fall, daß an der Oberfläche der Kugel periodische Temperaturschwankungen erregt werden, die als Wellen ins Innere eindringen.

Die ausführliche Behandlung solcher Probleme findet man z. B. in RIEMANN's Vorlesungen über partielle Differentialgleichungen, bearbeitet von HATTENDORFF, Braunschweig 1876, p. 151 u. ff.; 4. Aufl. selbständig bearbeitet von HEINRICH WEBER, ebenda 1901, p. 123—146.

Dritter Abschnitt.

Wärmestrahlung.

§ 39. Bestrahlung und Ausstrahlung von Flächenelementen.

Schon für die Möglichkeit, von „gleicher“ Temperatur zweier Körper überhaupt nur sprechen zu können, war das Axiom grundlegend, daß zwischen Körpern von „gleicher“ Temperatur kein Wärmeaustausch stattfindet. Im vorigen Abschnitt haben wir nun solche Elementargesetze für die Leitung der Wärme aufgestellt, daß, wie verlangt, zwischen gleich warmen Körpern kein Ueberströmen stattfindet, daß ferner die Wärme immer von den heißeren zu den kälteren Körpern oder Körperteilen fließt und daß hieraus ein fortschreitender Ausgleich der Temperaturunterschiede hervorgeht. Dasselbe läßt sich nun auch für den Wärmeaustausch durch Strahlung durchführen, so daß auch auf den durch sie vorkommenden Austausch die Begriffsbestimmung der Temperatur noch paßt. Und zwar war es mein verstorbener Freund GUSTAV KIRCHHOFF, der zuerst die Frage aufgeworfen und beantwortet hat, welche Sätze für die Strahlung verschiedener Körper, bei verschiedenen Temperaturen und verschiedener Art der Wärmestrahlen erfüllt sein müssen, damit ein Uebergang der Wärme vom kälteren zum heißeren Körper unmöglich wird.

Wir wollen ausgehen von der Strahlung, welche Flächenelemente trifft, und von solchen ausgeht. Von einem Bündel paralleler Strahlen werde ein Teil aufgefangen von einem Flächenstück von der Größe $d\omega$, Fig. 17. Die Normale N auf der kleinen Fläche $d\omega$ bilde mit der Strahlenrichtung einen Winkel α , der immer als spitzer genommen wird. Dann ist der Querschnitt des von der weitergehenden Strahlung fortgenommenen Teiles $= d\omega \cdot \cos \alpha$. Sind die Strahlen nicht parallel, sondern gehen sie von einem Punkte A aus, so hängt die Bestrahlung von $d\omega$ nicht nur von dessen Größe und Neigung gegen die Strahlen, sondern auch von der Entfernung von

A ab. Die gesammte Strahlenmasse, welche vom Centrum *A* aus nach allen Richtungen hin gleichmäfsig sich ausbreiten möge, werde durch die Gröfse *J* bezeichnet. Um die Bedeutung dieser Gröfse zu erfassen, bedenken wir zunächst, dafs Strahlung von Körpern keineswegs blofs dann stattfindet, wenn sie leuchten; vielmehr ist die leuchtende Strahlung nur eine besondere Art der Strahlung überhaupt. Jeder Körper strahlt, auch ohne zu leuchten, Wärme aus; mehr, wenn er heißer ist; weniger, wenn er kälter ist. Die dunklen Wärmestrahlen befolgen ganz dieselben Gesetze, wie die leuchtenden; und alle folgenden Ueberlegungen gelten für die Wärmestrahlung schlechtweg. Das Wesentliche ist nun dabei für uns, dafs eine Quelle von Strahlen beständig in Form der letzteren Ausgaben aus ihrem Inhalt an Wärme macht; die obige Gröfse *J* soll nun diejenige Wärmemenge bedeuten, welche das Strahlencentrum *A* pro Zeiteinheit ausstrahlt. Die Strahlung transportirt diese Wärmemenge, welche vollständig wiedergewonnen werden kann, wenn man

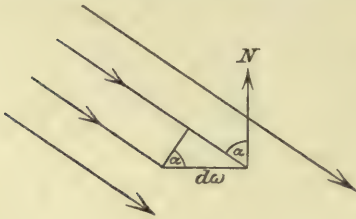


Fig. 17.

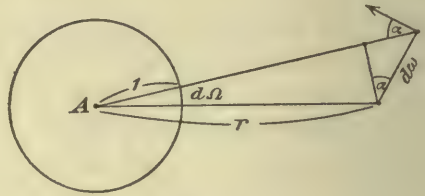


Fig. 18.

durch einen Körper, auf den sie fällt, die Strahlung ohne Verlust ganz absorbiren läfst. Wir construiren uns um *A* eine Kugel mit dem Radius 1; das Strahlenbündel, welches die Fläche *dω* trifft, schneide aus der Oberfläche dieser Kugel die Fläche *dΩ* aus. (Fig. 18.) Dann ist das in diesem Strahlenbündel pro Zeiteinheit ausgesandte Strahlungsquantum $= J \cdot \frac{d\Omega}{4\pi}$. Der Querschnitt des Strahlenbündels an der Stelle *dω*, also *dω* · cos α nach Figur 17, kann als Stück einer Kugelfläche betrachtet werden, die um *A* mit dem Radius *r* beschrieben ist, wo *r* die Entfernung der beleuchteten Fläche *dω* vom Strahlencentrum ist. Dann verhält sich ersichtlich:

$$d\Omega : d\omega \cos \alpha = 1 : r^2$$

und es wird das auf *dω* pro Zeiteinheit auftreffende oder von ihm fortgenommene Strahlenquantum:

$$J \cdot \frac{d\Omega}{4\pi} = J \frac{d\omega \cos \alpha}{4\pi r^2} \quad (106)$$

In dem ersten dieser Ausdrücke nennt man die Fläche $d\Omega$ auf der Kugelfläche vom Radius 1 die „Kegelecke“ des Strahlenbündels, ein Ausdruck, der von FRANZ NEUMANN bei Gelegenheit des elektromagnetischen Potentials von Stromleitern eingeführt wurde. Der zweite der Ausdrücke sagt aus, daß die Dichtigkeit der Strahlen auf einem Querschnitt des Bündels, oder daß die objective „Helligkeit“ abnimmt umgekehrt proportional dem Quadrate der Entfernung vom Strahlencentrum. Denn die Gröfse des Querschnitts ist $d\omega \cos \alpha$, und die auf die Flächeneinheit des Querschnitts fallende Strahlenmenge oder die Dichtigkeit der Strahlen ist also:

$$\frac{J}{4\pi r^2} \quad (107)$$

Wir wollen nun weiter annehmen, daß wir statt des leuchtenden Punktes ein kleines Flächenstück haben, welches in allen seinen Punkten gleich stark leuchtet. Nehmen wir in ihm ein Flächenelement ds , so ist dessen Leuchtstärke zunächst proportional der Gröfse von ds . Ferner ist die von ihm ausgesendete Strahlenmenge nach dem LAMBERT'schen Gesetz proportional dem Cosinus des Winkels β , den die Strahlenrichtung mit der Normalen \mathfrak{N} auf ds bildet. (Fig. 19.) Dieses Gesetz gilt für das Leuchten

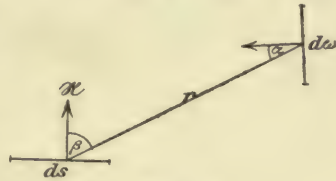


Fig. 19.

von matten, nicht polirten, continuirlichen und durchaus gleichmäßigen Flächen, sowohl wenn sie selbstleuchtend sind, wie auch wenn sie, durch fremdes Licht gleichmäßig beleuchtet, dieses nach allen Seiten hin diffus reflectiren.

Zur Ableitung des LAMBERT'schen Gesetzes muß man sich die durch ein Oberflächenelement ds eines Körpers heraustretende Strahlung von einem System von strahlenden Punkten ausgehend denken, welche das Innere des Körpers erfüllen, und deren Strahlung dort noch Absorption erleidet, ehe sie bis an die Oberfläche gedrungen ist. Das bestrahlte Flächenelement $d\omega$ ist klein gegen seinen Abstand r von ds (AB in Fig. 20), so daß das ihm zugesandte Strahlenbündel als ein Kegel betrachtet werden kann, dessen Spitze in $d\omega$ liegt. Alle leuchtenden Molekeln innerhalb dieses Kegels liefern einen Beitrag zu der nach $d\omega$ gelangenden Strahlung. Wir be-

trachten ein Volumenelement $d\tau$ des Kegels zwischen zwei Querschnitten, die im Abstände ρ und $\rho + d\rho$ von ds liegen. Wenn n die Zahl der Molekeln in der Volumeneinheit ist, ist $n \cdot d\tau$ die in

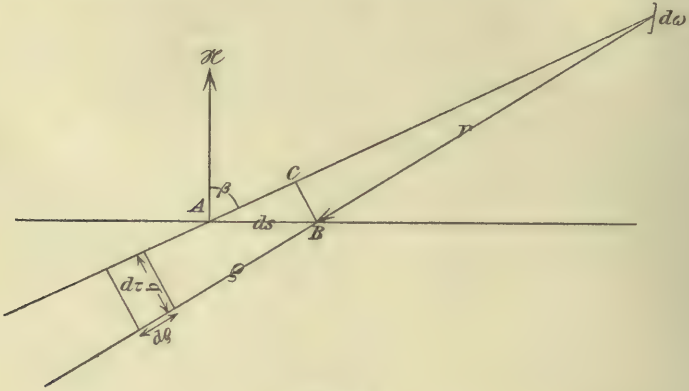


Fig. 20.

dem Volumenelement. Die von jeder einzelnen Molekel, allein betrachtet, herrührende Dichtigkeit der frei ausgesandten Strahlen sei wie oben (107) in der Entfernung r :

$$\frac{J}{4\pi r^2}$$

Hierin wäre aber r von der betreffenden leuchtenden Molekel aus zu rechnen; statt seiner ist also in der Bezeichnung von Fig. 20 zu setzen $(r + \rho)$. Für die sämtlichen $n \cdot d\tau$ in $d\tau$ enthaltenen Molekeln wäre daher die an der Stelle von $d\omega$ hervorgebrachte Dichtigkeit der Strahlung, wenn diese frei ausgesandt würde:

$$\frac{J \cdot n \cdot d\tau}{4\pi (r + \rho)^2}$$

Von dieser Strahlung wird bis zum Austritt aus der Oberfläche ein gewisser Bruchtheil absorbiert; nur der Rest tritt aus; wie viel übrig bleibt, ist von der Entfernung ρ von ds abhängig; es wird daher die bei $d\omega$ herrschende Dichtigkeit der von den Molekeln in $d\tau$ herrührenden und durch ds austretenden Strahlung:

$$\frac{J \cdot n \cdot d\tau}{4\pi (r + \rho)^2} f(\rho)$$

Das Volumen von $d\tau$ ist gleich $q \cdot d\rho$, wo q der Querschnitt des Kegels an der betreffenden Stelle ist. Der Querschnitt q verhält

sich zu dem Querschnitt bei BC wie $(r + \rho)^2 : r^2$; der bei BC ist aber gleich $ds \cdot \cos \beta$; also folgt:

$$q : ds \cos \beta = (r + \rho)^2 : r^2$$

$$d\tau = q \cdot d\rho = \frac{(r + \rho)^2 \cdot ds \cos \beta}{r^2} d\rho$$

und die Dichtigkeit der von $d\tau$ herrührenden, aus ds austretenden Strahlung (an der Stelle von $d\omega$):

$$\frac{J \cdot n \cdot ds \cos \beta}{4 \pi r^2} f(\rho) d\rho$$

Für die aus allen Elementen $d\tau$ des Kegels entspringende Strahlung wird diese Dichtigkeit:

$$\frac{J n \cdot ds \cos \beta}{4 \pi r^2} \int_0^{\infty} f(\rho) d\rho$$

Das auftretende Integral wird eine spezifische Constante der betreffenden Substanz. Setze ich das von der Länge und Richtung von r , sowie von der Größe von ds unabhängige Product:

$$J \cdot n \int_0^{\infty} f(\rho) \cdot d\rho = 4i$$

so wird jene Strahlungsdichtigkeit gleich:

$$\frac{i ds \cdot \cos \beta}{\pi r^2}$$

An Stelle des J (107) in den früheren Ausdrücken für das von einem Punkte ausgehende, auf ein Flächenelement $d\omega$ fallende Strahlenquantum (106) tritt daher, wenn letzteres von ds ausgeht, ein Ausdruck: $4i \cdot ds \cdot \cos \beta$, wo i eine Constante ist, welche durch die „Leuchtintensität“ des leuchtenden Flächenelementes bestimmt ist. Jenes Strahlenquantum oder (wenn es sich um Lichtstrahlen handelt) jene „Lichtmenge“ wird alsdann:

$$L = i \frac{d\omega \cdot ds \cdot \cos \alpha \cos \beta}{\pi r^2} \quad (108)$$

Wenn wir die Kegeleke $d\Omega$ einführen, so wird:

$$L = i \frac{ds \cdot d\Omega \cdot \cos \beta}{\pi} \quad (108a)$$

Die Bedeutung von i können wir noch schärfer erkennen, wenn wir berechnen, welche Lichtmenge (in der Secunde) pro Flächeneinheit nach allen Seiten hin ausgesendet wird. Da zunächst L für die Fläche von der Größe ds gilt, ist (108a) durch ds zu dividiren, um die Lichtmenge pro Flächeneinheit zu erhalten. Das Flächenelement $d\Omega$ auf der Einheitskugel wollen wir in Polarcordinaten ausdrücken. Als solche nehmen wir außer dem Winkel β noch den Winkel ϑ , den eine beliebige durch die Normale \mathfrak{N} gelegte Ebene mit einer festen derartigen Ebene bildet. Dann ist:

$$d\Omega = \sin\beta \cdot d\vartheta \cdot d\beta$$

Dies ist in die durch ds dividirte rechte Seite von (108a) einzusetzen, und um die Gesamtstrahlung des isolirt gedachten Flächenelementes nach einer Seite hin zu erhalten, nach ϑ von 0 bis 2π , nach β von 0 bis $\pi/2$ zu integriren. Dann ergibt sich:

$$\frac{i}{\pi} \int_0^{\pi/2} \sin\beta \cos\beta \cdot d\beta \cdot \int_0^{2\pi} d\vartheta = i \frac{\sin^2\beta}{0} = i$$

Die „Leuchtintensität“ oder allgemeiner die „Strahlungsintensität“ i bedeutet also die Strahlenmenge, welche von der (isolirt gedachten) Flächeneinheit nach allen Richtungen einer Seite hin pro Zeiteinheit ausgesendet wird.

Die Leuchtintensität hängt nicht mehr von geometrischen Abmessungen, sondern nur von der Beschaffenheit der strahlenden Fläche und von ihrer Temperatur ab, indem sie jedenfalls mit letzterer zusammen wächst. —

Wenn wir nun umgekehrt die Strahlungsmenge angeben wollen, welche von $d\omega$ ausgeht und auf ds fällt, so ändert sich der durch die Configuration gegebene Quotient in L durch die Vertauschung von ds und $d\omega$ nicht; aber i kann einen anderen Wert i' haben, so dafs wir erhalten:

$$L' = i' \frac{d\omega \cdot ds \cdot \cos\alpha \cos\beta}{\pi r^2} \quad (109)$$

Dafs die Strahlen unter Umständen leuchtende sind, ist für uns hier Nebensache; uns kommt es nur darauf an, dafs sie Wärme übertragen. Es würde also (108) die Menge der von ds auf $d\omega$, (109) die der von $d\omega$ auf ds gestrahlten Wärme sein, für jede Secunde Strahlungsdauer. Wie viel von der Strahlenmenge, die auf ein Flächenelement fällt, in ihm in Wärme verwandelt wird, hängt nun noch von seinem Reflexions- und Absorptionsvermögen ab.

§ 40. Emission und Absorption vollkommen schwarzer Flächenelemente und Körper.

In Hinsicht auf Reflexions- und Absorptionsvermögen hat KIRCHHOFF den Begriff von absolut schwarzen Körpern gebildet, die von den auf sie fallenden Strahlen nichts wieder fortlassen, sondern alles zurückhalten; sie reflectiren also keine und absorbiren alle Strahlen. Von den wirklich vorkommenden schwarzen Körpern können feine matte schwarze Pulver, oder Flächen, die mit Kienrufs überzogen sind, und ähnliche Körper annähernd als „vollkommen schwarze“ angesehen werden; die Spuren von Reflexion, die an ihnen noch zu bemerken sind, sind sehr gering. Sie werfen deshalb noch ein wenig Licht zurück, weil sie ein größeres Brechungsverhältniß besitzen als die umgebende Luft. Sie würden daher dem Ideal noch viel näher kommen, wenn man sie einbetten würde in ein Medium von gleicher Brechbarkeit, so daß die Reflexion unwahrnehmbar würde. So kann man sich der Verwirklichung des vollkommen schwarzen Körpers beliebig nähern.¹⁾ In Bezug auf die Absorption ist zu bemerken, daß der Körper in der individuell gegebenen Dicke und Beschaffenheit zu nehmen ist; es genügt also, daß der Körper dick genug ist, daß kein Licht durchdringen kann bis zur anderen Seite. Wenn die schwarzen Körper selbst erhitzt werden und Wärmestrahlen aussenden, so strahlen sie sehr energisch (glühende Kohle!); wir werden sehen, daß ein Körper desto stärker strahlt, je „schwärzer“ er ist.

Die beiden zuvor betrachteten Flächenelemente $d\omega$ und ds sollen auch „absolut schwarz“ sein. Dann wird die ganze in (108) gegebene Strahlung, die von ds ausgeht, durch $d\omega$ absorbirt, während letzteres die in (109) gegebene Strahlung aussendet, die von ds absorbirt wird. Wenn nun $d\omega$ und ds gleiche Temperatur haben, so muß Gleichgewicht der Wärmestrahlung herrschen. Daraus folgt, daß für jedes Element die Einstrahlung gleich der Ausstrahlung sein muß; oder es ist $L = L'$. Daraus folgt dann $i = i'$; d. h. bei gleicher Temperatur ist die „Leuchtintensität“ für beide Flächen dieselbe, unabhängig von deren Beschaffenheit, wenn sie nur vollkommen schwarz sind. Hat dagegen das eine der Flächenelemente eine höhere Temperatur als das andere, so wird es sich abkühlen,

¹⁾ Auf einer Folgerung des noch abzuleitenden KIRCHHOFF'schen Gesetzes beruht eine Verwirklichung des „vollkommen schwarzen“ Körpers, die zuerst von W. WIEN und O. LUMMER ausgeführt worden ist; siehe WIED. ANN. 56, p. 453, 1895.

indem es mehr Wärme ausstrahlt, als es empfängt, entsprechend dem Verhalten von i mit steigender Temperatur zuzunehmen.

Man könnte nun daran Anstoß nehmen, daß ja isolirte Flächenelemente nicht existiren; aber wir können analoge Schlüsse, wie die vorstehenden, leicht auch ziehen für die Strahlung endlicher Flächen. Wir gelangen dann zum ersten Theil des KIRCHHOFF'schen Gesetzes, durch den ausgesprochen wird, daß jeder absolut schwarze Körper von jeder Flächeneinheit seiner Oberfläche bei gleicher Temperatur mit gleicher Intensität Wärmestrahlen aussendet.

Wir betrachten eine Hülle aus einem absolut schwarzen Körper, die einen anderen in ihrem Innern umschließt. Dann stehen diese beiden Körper nur unter dem Einflusse ihrer gegenseitigen Wärmezustrahlung. Die von der Hülle ausgehende Strahlung wird entweder andere Theile der Hülle treffen und von diesen absorbirt werden, also der Hülle verbleiben; oder zum Theil wird sie den inneren Körper treffen und von ihm verschluckt werden. Die Strahlen, die von dem kleineren eingeschlossenen Körper ausgehen, werden aber alle die Hülle treffen und von ihr absorbirt werden. Derjenige Theil der Gesamtstrahlung der schwarzen Hülle, der den inneren Körper trifft, muß nun gleich sein der gesammten Ausstrahlung des letzteren, wenn beide gleiche Temperatur haben. Denn sonst könnte deren Gleichheit nicht bestehen bleiben.

Der Berechnung der gegenseitigen Zustrahlung müssen wir die Ausdrücke (108) und (109) für diejenige von Flächenelementen zu Grunde legen. Allgemein würden wir dann ds als ein Element der Oberfläche der Hülle, $d\omega$ als ein solches des eingeschlossenen Körpers nehmen können; hätten den Werth der Zustrahlung für alle Flächenpaare mit freier Verbindungslinie zu bilden und diese sämtlichen Werthe zu addiren. Aus (108) erhalten wir für die Strahlung der ganzen Hülle auf den ganzen inneren Körper:

$$\sum L = \frac{i}{\pi} \iint \frac{ds d\omega \cos \alpha \cos \beta}{r^2}$$

wo in den Integrationen jedes solche Paar von Flächenelementen ds und $d\omega$ einmal vorkommt, deren Verbindungslinie gemäß der Gestalt von Hülle und eingeschlossenem Körper völlig frei verläuft, so daß ds dem $d\omega$ zustrahlen kann. Aus (109) ergibt sich für die Strahlung des inneren Körpers auf die Hülle:

$$\sum L' = \frac{i'}{\pi} \iint \frac{ds d\omega \cos \alpha \cos \beta}{r^2}$$

wo das Doppelintegral dieselben Paare von Flächenelementen wie in $\sum L$ umfaßt, da für ebendieselben ds , welche $d\omega$ zustrahlen können, auch umgekehrt $d\omega$ dem ds zustrahlen kann. Die vorhin als nothwendig bewiesene Gleichheit von $\sum L$ und $\sum L'$ führt daher wieder zu dem Resultat:

$$i = i'$$

Der lebendigeren Vorstellung zu Liebe wollen wir die mit $\sum L$ und $\sum L'$ bezeichneten Zustrahlungen von Hülle und Körper für einen einzelnen Fall vollständig ausrechnen.

Wir nehmen den inneren Körper als Kugel vom Radius ρ , die von einer concentrischen Hohlkugel vom Radius R als Hülle umschlossen wird (Figur 21). Wir berechnen zuerst die Strahlung der Hohlkugel gegen die umschlossene. In (108a) ist $d\Omega$ die Kegelecke, unter der ein Flächenelement $d\omega$ der inneren Kugel von ds aus erscheint, und β ist der Winkel des zu ds hingezogenen Radius mit der Verbindungslinie der beiden Flächenelemente. Wir führen mit ds als Anfangspunkt Polarcordinaten β und ϑ wie auf Seite 152 oben ein; dann ist wie dort $d\Omega = \sin \beta \cdot d\vartheta \cdot d\beta$, und die Strahlung, welche ds nach dem Flächenelement $d\omega$ der kleinen Kugel entsendet, wird:

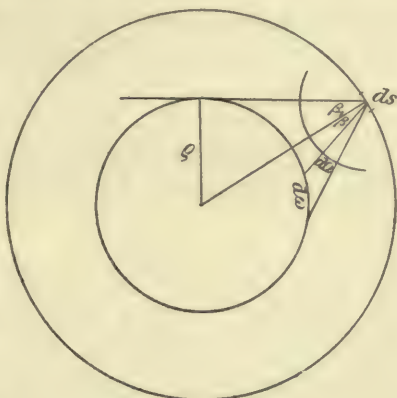


Fig. 21.

$$\frac{i \cdot ds}{\pi} \cos \beta \cdot \sin \beta \cdot d\beta \cdot d\vartheta$$

Integriren wir nun über den von ds aus bestrahlten Theil, so ist dieser begrenzt durch den Kegel, den die von ds aus an die Kugel gelegten Tangenten bilden, umfaßt also die Werthe ϑ von 0 bis 2π und β von 0 bis zu einem Maximalwerthe β_1 ; und wir erhalten:

$$\frac{i \cdot ds}{\pi} \int_0^{2\pi} d\vartheta \int_0^{\beta_1} \sin \beta \cos \beta d\beta = i ds \frac{\sin^2 \beta_1}{0} = i ds \sin^2 \beta_1$$

Es ist aber $\sin \beta_1 = \rho/R$ und also die der kleinen Kugel von dem Elemente ds pro Zeiteinheit zugestrahlte Wärmemenge:

$$i \cdot ds \cdot \frac{\rho^2}{R^2}$$

Da dieser Ausdruck nichts enthält, was für verschiedene Lagen von ds verschiedene Werthe hätte, tritt an Stelle von ds bei der Integration über die ganze Innenfläche der Hohlkugel einfach $4\pi R^2$, und die von letzterer der umschlossenen Kugel zugesandte Strahlmenge wird:

$$4i\pi\rho^2 \quad (110)$$

Andererseits wird die von einem Element $d\omega$ der Oberfläche der kleinen Kugel nach allen Richtungen hin ausgesandte Strahlung, wie auf S. 152 (in der Mitte) abgeleitet:

$$i' \cdot d\omega$$

wo i' die „Leuchtintensität“ für die kleine Kugel ist. Die Ausstrahlung der ganzen Kugel wird also:

$$4i'\pi\rho^2 \quad (111)$$

Soll nun die Hohlkugel der kleinen Kugel ebenso viel zustrahlen wie umgekehrt, so folgt auch jetzt, wie schon früher für beliebige Gestalt der Oberfläche von Hülle und eingeschlossenem Körper bewiesen, daß $i = i'$ sein muß für irgend zwei absolut schwarze Körper. Uebrigens wird die Allgemeinheit des Beweises, daß für zwei verschiedene schwarze Körper $i = i'$ ist, durch die specielle Wahl ihrer Form gar nicht berührt; denn die Werthe von i können nur von der Beschaffenheit und Temperatur des betreffenden Körpers abhängen; nicht aber von seiner Gestalt.

Die Bestimmung, daß die Strahlungsintensität pro Flächeneinheit bei gleicher Temperatur dieselbe sei für jeden absolut schwarzen Körper, unabhängig von seiner Natur, genügt allgemein für die Erhaltung des Wärmeleichgewichts zwischen ihnen.

§ 41. Emission und Absorption nicht-schwarzer Körper.

Wir fragen nun weiter, welches die Bedingung für Wärmeleichgewicht ist, wenn ein Körper nicht alle Wärme zurückbehält, die ihm zugestrahlt wird, wenn er also nicht absolut schwarz ist. Solch ein Körper möge die von der schwarzen Hülle umschlossene kleine Kugel der Fig. 21 sein. Von der Strahlung der Hülle auf sie wird dann in ihr nur ein Theil verschluckt; ein Theil dagegen

geht durch sie hindurch und kehrt wieder zur Hülle zurück. Es sei A der Bruchtheil der gesammten auffallenden Strahlung, der absorbirt wird; das so definirte A wird das Absorptionsvermögen des betreffenden Körpers genannt. Für einen absolut schwarzen Körper wäre $A = 1$; für jeden anderen ist $A < 1$. Von der durch (110) gegebenen Strahlung der Hülle auf die eingeschlossene Kugel absorbirt diese, wenn sie nicht schwarz ist, nur:

$$A \cdot 4 i \pi \rho^2.$$

Andererseits sendet die eingeschlossene Kugel die durch (111) gegebene Strahlung auf die Hülle, die diese als vollkommen schwarz auch völlig absorbirt. Insgesamt hat die innere Kugel also den Gewinn:

$$A \cdot 4 i \pi \rho^2 - 4 i' \pi \rho^2$$

Sind nun Hülle und eingeschlossener Körper von gleicher Temperatur, so muß Wärmegleichgewicht herrschen; jener Gewinn der Kugel muß also verschwinden, oder es muß sein:

$$A i - i' = 0$$

$$\frac{i'}{i} = A \quad (112)$$

i'/i ist das Verhältniß zwischen der Strahlungsintensität i' eines nicht-schwarzen Körpers und derjenigen i eines absolut schwarzen, beide bezogen auf die Flächeneinheit. Diesen Quotienten wollen wir relatives Emissionsvermögen nennen und mit \mathcal{E} bezeichnen. [KIRCHHOFF bezeichnet Größen, die i bzw. i' proportional sind, mit e bzw. E , und nennt sie Emissionsvermögen (schlechtweg) eines schwarzen bzw. nicht-schwarzen Körpers.] Das relative Emissionsvermögen bedeutet dann denjenigen Bruchtheil, welchen die von dem betreffenden Körper ausgehende Strahlung von der entsprechenden eines absolut schwarzen Körpers bei derselben Temperatur repräsentirt. Die Gleichung (112) oder:

$$\mathcal{E} = A \quad (112a)$$

sagt dann aus, daß Emission und Absorption, in dieser Weise gemessen, einander gleich sind. Für einen schwarzen Körper sind beide gleich 1; für irgend einen nicht-schwarzen Körper sind sie gleich einem echten Bruch und zwar ein und demselben für einen bestimmten Körper bei gegebener Temperatur. Daraus, daß die Absorption aller anderen Körper schwächer ist als die von schwarzen Körpern, folgt also dasselbe auch für die Emission. Je durchlässiger ein Körper für Wärmestrahlen, je diathermaner er ist, um so ge-

ringer ist auch seine Emission, und zwar nach (112 a) immer so, daß das relative Emissionsvermögen gleich ist dem Absorptionsvermögen. Dies gilt zunächst nur für die Gesamtstrahlung, ohne Unterschied der Wellenlängen, als Bedingung, daß Temperaturgleichgewicht, wenn einmal vorhanden, bestehen bleiben muß.

Dieses Resultat ist offenbar nach den am Schluß des vorigen Paragraphen angestellten Ueberlegungen unabhängig von der speciellen Anordnung, die wir der Betrachtung zu Grunde gelegt haben. Hätten wir z. B. eine schwarze Hohlkugel vom Radius B , die eine nicht-schwarze concentrische Kugelschale vom Radius ρ umschließt, in der wiederum sich eine ebenfalls concentrische schwarze Kugel vom Radius r befindet, so emittirt die Kugelschale an die äußere Hülle nach (111) $4 i' \pi \rho^2$, an die innere Kugel gemäß (110) $4 i' \pi r^2$; sie absorbiert von der Strahlung der äußeren Hülle gemäß (110) $A 4 i \pi \rho^2$ und von derjenigen der eingeschlossenen Kugel gemäß (111) $A 4 i \pi r^2$; insgesamt nimmt sie also mehr auf:

$$A 4 i \pi (\rho^2 + r^2) - 4 i' \pi (\rho^2 + r^2).$$

Bei gleicher Temperatur muß dieser Ueberschufs verschwinden; also $A i = i'$ sein; es folgt also ebenso (112) oder (112 a).

Wir können unsere Ueberlegungen auch wie auf S. 154 unten der analytischen Form nach unabhängig machen von irgend welchen speciellen Annahmen über die Gestalt von schwarzer Hülle und eingeschlossenem nicht-schwarzem Körper. Wir erhalten dann in der dortigen Bezeichnung: $A \sum L - \sum L' = 0$ und da die in $\sum L$ und $\sum L'$ vorkommenden Doppelintegrale identisch sind, folgt wieder $A i - i' = 0$.

§ 42. Reciprocität für die gegenseitige Zustrahlung bei vorkommenden Reflexionen, Brechungen u. s. w.

In unseren bisherigen Betrachtungen haben wir stets nur die directe geradlinige Zustrahlung ins Auge gefaßt; wir wollen sie jetzt in der Richtung erweitern, daß wir für die Strahlen auch Reflexionen, Brechungen, Durchgang durch Polarisatoren u. A. vorkommen lassen. Hierzu will ich zunächst an einiges aus bekannten Gesetzen der Optik erinnern. In allen Fällen können Strahlen, die auf dem einen Wege von einem Punkte A ausgehend zu einem anderen Punkte B gelangt sind, auch rückwärts auf demselben Wege von B zu A gelangen. Nur bei ganz besonderen Verhältnissen treten Ausnahmen hiervon auf. Eine derselben wird durch die Fluorescenzerscheinungen ermöglicht. Wenn A violettes Licht aussendet,

welches z. B. auf eine Uranglasplatte auffällt, so wird es in ihr in grünes Fluorescenzlicht verwandelt, welches eine dahinter befindliche grüne Glasplatte nahezu ungeschwächt passiren und so zu einem Punkte *B* gelangen kann. Lassen wir umgekehrt von *B* her violettes Licht kommen, so wird dies schon von der grünen Platte absorhirt und kann nicht weiter gehen. Es folgt aus dieser Ausnahme nur, dafs das Fluoresciren ein ganz anderer Procefs ist als das Leuchten durch erhöhte Temperatur. Das wissen wir ja auch aus anderen Eigenthümlichkeiten des Fluorescenzlichtes, z. B. daraus, dafs wenigstens bei allen festen fluorescirenden Körpern das Leuchten länger dauert als die Belichtung, so dafs sie eine nachträgliche Phosphorescenz zeigen, wenn diese auch manchmal nur sehr kurze Zeit dauert; auch dies ist keineswegs mit erhöhter Temperatur verbunden. — Ein anderes abweichendes Phänomen kann als Folge der magnetischen Drehung der Polarisationssebene auftreten. Ein Lichtstrahl gehe durch einen Polarisator, seine Polarisationssebene werde dann durch einen magnetisirten Körper um 45° gedreht; ein Analysator sei so gestellt, dafs er dieses Licht ganz hindurchlasse. Wirft man nun durch einen Spiegel den Strahl wieder in seinen Weg zurück, so wird die Drehung nicht (wie es in einer schon ohne Magnetisirung drehenden Substanz geschehen würde) rückgängig gemacht, sondern wird im selben Sinne vermehrt, so dafs bei der Wiederankunft am Polarisator kein Licht mehr durch ihn passiren kann. Auch hierbei müssen Prozesse auftreten, welche nicht unmittelbar unter die gewöhnliche unbeeinflusste Ausbreitung der Strahlen gehören.¹⁾

¹⁾ HELMHOLTZ spricht hier nur davon, dafs die elektromagnetische Drehung eine Ausnahme von der Reciprocität des Strahlenganges hervorruft. Von einer durch sie veranlafsten Ausnahme von den KIRCHHOFF'schen Sätzen hat er, meines Wissens, nicht gesprochen. In der That wird eine solche durch die beschriebene Combination zweier Polarisatoren und eines zwischen ihnen befindlichen magnetisirten Mediums nicht geschaffen. Denkt man sich die Polarisatoren — um sie frei von Absorption zu haben — als Nicol'sche Prismen, so sind aufer den in (nahezu) gerader Richtung durch das ganze System hindurchgehenden Strahlen auch noch bei jedem Prisma die durch totale Reflexion seitlich herausgeworfenen Strahlen zu beachten. Schließt man die Combination in eine Hülle ein, so gelten die den KIRCHHOFF'schen Sätzen zu Grunde liegenden Schlüsse ohne wesentliche Aenderung. Denn wenn Strahlung von einem Oberflächenelement *A* der Hülle (nahezu) geradlinig durch das System hindurch zu einem anderen Oberflächenelement *B* der Hülle gelangen kann, so kann *B* zwar nicht auf demselben Wege zu *A* zurückstrahlen; es sendet seinerseits aber Strahlung durch das System zu einem seitlich gelegenen Flächenelement *C*, dieses wiederum zu einem anderen seitlich gelegenen *D*, und dieses endlich zurück zu *A*. Zwischen

Von solchen Ausnahmen abgesehen können Strahlen, die von einer bestimmten Stelle *A* ausgegangen sind und irgend einen fernen Punkt *B* getroffen haben, immer auch auf demselben Wege zurückgehen. Die gewöhnliche Erfahrung zeigt ja schon, daß wenn ein bei *A* befindliches Auge eine bei *B* befindliche Lichtquelle in einer gewissen Helligkeit erblickt, bei Vertauschung des Ortes von Auge und Object dieses mit derselben Helligkeit erblickt wird. Und zwar findet dies statt, wenn unterwegs die Strahlen ganz beliebige Reflexionen und Brechungen erleiden. Denn zunächst läßt sich in Bezug auf die Richtung die Rolle von einfallendem und reflectirtem, einfallendem und gebrochenem Strahl ohne Weiteres vertauschen. Bei der Brechung findet zugleich Dispersion der Strahlen verschiedener Brechbarkeit statt: für die Strahlen jeder einzelnen Farbe trifft die Regel der Umkehrbarkeit des Weges zunächst in Bezug auf die Richtung genau zu. Sie trifft aber auch zu in Bezug auf die Quantität der Strahlung, oder die in der Zeiteinheit ausgestrahlte Wärmemenge. Bei jedem Auftreffen eines Strahlenbündels auf eine Grenzfläche tritt eine Theilung in ein reflectirtes und gebrochenes Bündel ein. Das Verhältniß, in welchem das Bündel sich theilt, ist abhängig von dem Brechungsquotienten der beiden Medien für die besondere Strahlengattung, von dem Einfallswinkel und von dem Polarisationszustande.¹⁾ Berechnet man aus den FRESNEL'schen Formeln (für die Amplituden) die Intensitäten und weiter das Verhältniß der Quantitäten, in welche ein Strahlenbündel sich theilt, so ergibt sich, daß dieses Verhältniß ebenfalls unabhängig ist davon, ob derselbe Weg in der einen oder in der anderen Richtung durchlaufen wird, und daß es für die Rückkehr genau denselben Werth hat, wie für die Hinkehr. Die dabei vorkommenden Brechungen können auch Doppelbrechungen sein, bei denen sich die verschiedenen

diesen vier Elementen der Hülle herrscht dann Gleichgewicht der cyklisch verlaufenden Zustrahlung, und die KIRCHHOFF'schen Sätze gelten für das Ganze ungeändert. Es bleibt immerhin von Interesse, daß die KIRCHHOFF'schen Sätze nicht mehr gelten würden für die gegenseitige Zustrahlung zweier Flächenelemente allein betrachtet. — Vergl. hierzu PLANCK, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 2, p. 206, 1900; Ann. d. Phys. 3, p. 764, 1900; BEILOUIN, L'éclairage électrique 15, p. 265, 1898. A. d. H.

¹⁾ Streng genommen müßte HELMHOLTZ, wenn er die Strahlung bei der reinen Wärmelehre behandelte, die Hypothese vom Wärmestoff beibehaltend auch die Strahlung noch vom Standpunkt der Emanationstheorie aus betrachten und dürfte daher von Wellenlänge und von Polarisation nicht sprechen. Letzteres ist aber der Vollständigkeit halber hier und schon oben bei der elektromagnetischen Drehung nicht zu vermeiden. A. d. H.

Polarisationsrichtungen in der Brechung von einander trennen, und die verschieden polarisirten Strahlen ihre besonderen Wege einschlagen. Man kann daher in Bezug auf das polarisirte Licht folgende Regel aufstellen: Vom Punkte A gehe das Einheitsquantum an Licht von bestimmter Farbe, polarisirt nach einer bestimmten Richtung α , in einer solchen Strahlrichtung aus, dafs nach einer Reihe von Spiegelungen und Brechungen schliesslich in B das Quantum x ankommt, und zwar nach einer Richtung β polarisirt. Lassen wir nun von diesem Ziel rückwärts in der umgekehrten Richtung des Endstrahls das Einheitsquantum nach β polarisirten Lichtes von derselben Farbe ausgehen, so kommt nach allen jenen reciproken und reversiblen Vorgängen, die das Licht erleidet, dasselbe Quantum x , also derselbe Bruchtheil nach α polarisirten Lichtes am Ausgangsorte an.

Dasselbe Resultat gilt allgemein auch für die nicht-leuchtende Strahlung, bei der es übrigens auch Strahlen von verschiedener Art, von verschiedener Brechbarkeit oder „Farbe“ giebt: wir können die Bezeichnung „Farbe“ auch auf die Unterschiede der dunklen Wärmestrahlen übertragen (Thermochrose!).

Dieses allgemeine Reciprocitätsgesetz fand in dem speciellen Falle der ungestörten directen Zustrahlung seinen Ausdruck in den beiden Werthen von L (108) und L' (109). Denn sie sagen nichts anderes aus, als: Wenn das Flächenelement ds mit der Intensität i strahlt, gelangt ein Bruchtheil $\frac{L}{i}$ bei $d\omega$ an, welcher gleich ist dem Bruchtheil $\frac{L'}{i'}$, der bei ds anlangt, wenn $d\omega$ mit der Intensität i' strahlt. Erleiden die Strahlen auf dem Wege zwischen ds und $d\omega$ Reflexionen, Brechungen u. s. w., so wird der Werth jenes Bruchtheils ein anderer als der in (108) und (109) geltende, aber wir erhalten doch wieder zwei Ausdrücke von der Form:

$$L = i \Phi \cdot d\omega ds \quad \text{und} \quad L' = i' \Phi \cdot d\omega \cdot ds$$

wo Φ ein von der Configuration, dem Brechungsexponenten u. s. w. abhängiger Factor ist, der aber in L und L' denselben Werth hat. Sind die beiden Flächenelemente vollkommen schwarz, so gelangt man ganz wie früher zu dem Schlusse $i = i'$, was auch wie auf Seite 154 für zwei vollkommen schwarze Körper aus:

$$\sum L = \sum L'$$

folgt. Und ebenso erhält man für nicht-schwarze Körper:

$$A \sum L - \sum L' = 0$$

und daraus das KIRCHHOFF'sche Gesetz $\mathcal{E} = A$. Dieses giebt also auch, wenn die Strahlen beliebig reflectirt, gebrochen, polarisirt¹⁾ werden, die Bedingung dafür, daß zwischen den gleich temperirten Körpern Wärmegleichgewicht vorhanden sei.

§ 43. Das Kirchhoff'sche Gesetz für die einzelnen Strahlengattungen.

Die Gleichheit von Emission und Absorption, wie sie durch (112a) ausgedrückt wird, gilt nicht nur für die Gesamtstrahlung, sondern für die Strahlung von jeder Brechbarkeit (Farbe) einzeln genommen. Das folgt nicht ohne Weiteres; vielmehr wäre zunächst ja auch denkbar, daß Ungleichheiten von Emission und Absorption für die eine Farbe in dem einen Sinne, für die andere in dem anderen Sinne vorkämen, so daß für die Gesamtstrahlung doch die bewiesene Gleichheit stattfindet. Daß dies aber auch für jede homogene Strahlenart allein schon der Fall ist, kann zunächst gezeigt werden, indem man Emission und Absorption in den verschiedenen Schichten eines Körpers betrachtet.

Wenn eine homogene Strahlung durch eine Platte hindurchgeht, geschieht die Absorption, wie ihre Untersuchungen ergeben haben,

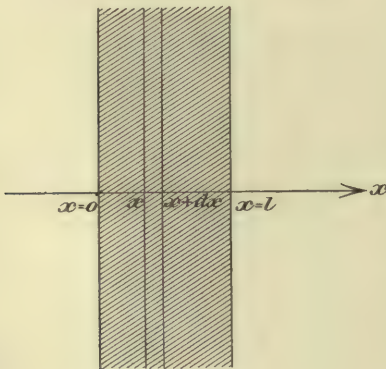


Fig. 22.

so, daß in gleich dicken Schichten immer der gleiche Bruchtheil der Strahlung weggenommen wird. Betrachten wir eine Schicht von der Dicke dx im Innern der Platte, begrenzt von zwei parallelen Ebenen in den Abständen x und $x + dx$ von der einen Oberfläche $x = 0$; wir nennen die in der positiven x -Richtung durch die Ebene x eintretende Strahlung J_x , die bei $x + dx$ austretende J_{x+dx} . Dann ist der durch Absorption weggenommene Bruch-

theil $(J_x - J_{x+dx})/J_x$. Dieser ist nach dem Obigen proportional der Dicke dx ; wenn daher α eine spezifische Constante der Substanz für

¹⁾ Vergl. hierzu die experimentelle Bestätigung von A. PFLÜGER, Ann. d. Physik, 1902, Bd. 7, p. 806, für die polarisirte Emission des Turmalin.

die betreffende Strahlenart bedeutet, die um so größer ist, je stärker diese absorbirt werden, so ist zu setzen:

$$J_x - J_{x+dx} = \alpha \cdot dx \cdot J_x$$

J_x ist als Function von x zu betrachten; daher kann statt der vorstehenden Gleichung geschrieben werden:

$$-\frac{dJ}{dx} dx = \alpha \cdot J \cdot dx$$

$$\frac{dJ}{J} = -\alpha \cdot dx$$

$$\log J + \text{Const.} = -\alpha \cdot x$$

Für die Integrationsconstante können wir, unbeschadet ihrer Allgemeinheit, $-\log C$ schreiben; dann wird:

$$\log \left(\frac{J}{C} \right) = -\alpha \cdot x$$

$$J = C \cdot e^{-\alpha \cdot x} \tag{113}$$

welches J in der That auch für Schichten von endlicher Dicke das Gesetz befolgt, dafs in gleich dicken Schichten jedesmal derselbe Bruchtheil der Strahlung absorbirt wird. Für $x = 0$ wird $J = C$, d. h. C bedeutet die in die Platte eintretende Strahlungsmenge; der von dieser durch Absorption einer Schicht von der Dicke x weggenommene Bruchtheil wird:

$$\mathfrak{A} = \frac{C - J}{C} = 1 - e^{-\alpha \cdot x}$$

Dieser Werth entspricht dem Absorptionsvermögen einer solchen Schicht; und unserem früheren Absorptionsvermögen A der ganzen Platte entspricht daher:

$$A = 1 - e^{-\alpha \cdot l} \tag{114}$$

wenn l die Dicke der Platte ist.

Nun wollen wir deren Emission berechnen. Eine Strahlung, welche von allen Molekeln in der Schicht zwischen den Ebenen x und $x + dx$ ausgeht, ist zunächst proportional der Dicke dx dieser Schicht, wenn also e eine von der Natur und Temperatur des Körpers abhängige Constante bedeutet, kann die ungeschwächte Emission einer solchen Schicht gleichgesetzt werden:

$$e \cdot dx$$

Bis zum Austritt aus der Platte wird diese Emission nun aber theilweise absorbirt. Betrachten wir die durch die Fläche $x = 0$ in der

negativen x -Richtung austretende Emission jener Schicht, so gelangt nach (113) von einer Strahlung C durch die Schicht von der Dicke x die Menge $C \cdot e^{-\alpha x}$ hindurch; von der Strahlung $e dx$, wenn sie eine solche Schicht durchsetzen muß, gelangt also ins Freie:

$$e \cdot e^{-\alpha x} dx$$

Von der Strahlung aller Schichten, von $x = 0$ bis $x = l$ gelangt daher durch die Oberfläche $x = 0$ heraus.

$$\begin{aligned} e \int_0^l e^{-\alpha x} dx &= e \cdot \left(\frac{e^{-\alpha x}}{-\alpha} \right)_{x=0}^{x=l} = e \left(\frac{1}{\alpha} - \frac{1}{\alpha} e^{-\alpha l} \right) \\ &= \frac{e}{\alpha} \left(1 - e^{-\alpha l} \right) \end{aligned} \quad (115)$$

Das wäre also die Strahlungsmenge, welche aus der Platte nach der Seite der negativen x hin austritt; und nach der anderen Seite hin tritt natürlich ebenso viel aus.

Wenn für eine Platte $e^{-\alpha l} = 0$ wird, wird nach (114) das Absorptionsvermögen $A = 1$, d. h. die Platte ist eine vollkommen schwarze. Das kann nun eintreten entweder wegen sehr großen Werthes von α , der Constanten der Absorption; oder auch wegen sehr großen Werthes von l , also bei sehr dicken Platten. Für einen solchen absolut schwarzen Körper wird die nach einer Seite ausgesandte Strahlung nach (115) einfach gleich e/α .

Ist der Körper nicht absolut schwarz, so ist $e^{-\alpha l} > 0$, und die Strahlung nach (115) kleiner. Sie wird dann nur ein Bruchtheil von der Strahlung eines schwarzen Körpers, und diesen Bruchtheil haben wir relatives Emissionsvermögen genannt und in (112a) mit \mathfrak{E} bezeichnet. Wir erhalten diesen Bruchtheil mithin, wenn wir (115) dividiren durch (e/α) :

$$\mathfrak{E} = 1 - e^{-\alpha l} \quad (116)$$

und nach (114) also:

$$\mathfrak{E} = A$$

in Uebereinstimmung mit (112a). Die vorstehende Ableitung des KIRCHHOFF'schen Gesetzes gilt aber für jede Strahlengattung, also für jede Farbe einzeln genommen; sie gilt sogar zunächst nur für eine homogene Strahlung, da nur für eine solche die Absorptionsconstante α einen bestimmten Werth hat, denselben in (114) wie in (116). Für andere Farben hat α einen anderen Werth; aber für jede einzelne wird dasselbe Resultat $\mathfrak{E} = A$ gefunden, und dies

gilt daher auch für die Summe aller Einzelstrahlungen, also für die Gesamtstrahlung, wie wir schon aus (112a) wissen.

Die Gültigkeit des KIRCHHOFF'schen Gesetzes für jede einzelne Strahlenart läßt sich nun auch, wie für die Gesamtstrahlung, aus dem Bestehen des Wärmeleichgewichtes zwischen Körpern von gleicher Temperatur herleiten. Wir beginnen mit der Betrachtung absolut schwarzer Körper. Wie wir bewiesen haben, ist die gesammte Strahlungsintensität i pro Flächeneinheit der Oberfläche für alle schwarzen Körper dieselbe. Es könnte nun aber trotzdem bei einem gewissen schwarzen Körper die partielle Strahlungsintensität für eine bestimmte Farbe f_1 von bestimmter Brechbarkeit größer sein als bei allen anderen schwarzen Körpern, wenn sie dann nur auch für irgend eine andere Farbe f_2 kleiner wäre als bei allen anderen: ohne daß das Wärmeleichgewicht durch die Gesamtstrahlung gestört würde. Nun kann man aber durch verschiedene optische Apparate, z. B. durch liniirte Spiegel und durch Prismen, erreichen, daß Strahlen von bestimmter Spectralfarbe vorzugsweise eine Richtung einschlagen, Strahlen von einer anderen (reinen) Farbe eine andere. Denken wir uns

z. B. im Innern einer absolut schwarzen Hülle ein vollkommen durchsichtiges Prisma. Dann kann man durch geeignet aufgestellte, vollkommen spiegelnde Diaphragmen d (Fig. 23) erreichen, daß von der Strahlung der einen Seite der Hülle nur die von einem bestimmten Flächenelement F ausgehende als ein geradliniges Bündel allein auf das Prisma fällt, von ihm gebrochen wird in der Weise, daß eine Stelle g_1 auf der

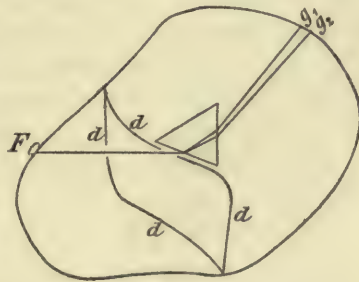


Fig. 23.

anderen Seite der Hülle nur von denjenigen Strahlen des Bündels getroffen wird, deren Farbe f_1 ist, eine andere g_2 nur von solchen der Spectralfarbe f_2 . Nach der in § 42 entwickelten Reciprocität des Strahlenganges gelangen dann auch umgekehrt nur Strahlen der Farbe f_1 von der Stelle g_1 aus, und nur solche von f_2 von g_2 aus nach F . Die Stelle der Hülle bei g_1 und g_2 bestehe nun aus einer solchen schwarzen Substanz — wenn sich eine fände — für welche die Emission der Farbe f_1 größer sei, und die der Farbe f_2 kleiner als bei allen anderen schwarzen Körpern, während das Absorptionsvermögen von vornherein bei allen absolut schwarzen Körpern nach

deren Definition für alle Farben = 1 sein muß. Dann wird in Bezug auf die gegenseitige Zustrahlung von g_1 und F kein Gleichgewicht stattfinden, insofern, als ersteres mehr emittirt, als es von F erhält und absorhirt. Umgekehrt wird die von f_2 getroffene Stelle g_2 weniger emittiren als sie von F erhält und absorhirt. In Folge dessen müßte, wenn ursprünglich auch die Hülle überall gleiche Temperatur hatte, nun die von f_1 getroffene Stelle kälter werden, die von f_2 getroffene wärmer, im Widerspruch mit dem Postulate, daß zwischen den verschiedenen Theilen eines überall gleichmäßigs temperirten Körpers Wärmegleichgewicht herrschen muß. Es kann also keine schwarze Substanz geben, für welche nicht die auf die Flächeneinheit bezogene Intensität der Strahlung denselben Werth hätte wie für jeden anderen schwarzen Körper, auch in Bezug auf jede Farbe einzeln genommen.

Man sieht sogleich, daß es bei dieser Schlufsweise nur darauf ankommt, daß an jedem Orte dasjenige Verhältniß von Emission und Absorption stattfindet, bei welchem nirgends in dem betrachteten System Temperaturänderungen stattfinden; und zwar muß dasselbe Verhältniß, welches für die Gesamtstrahlung gilt, auch für jede einzelne Strahlengattung allein gelten. Bei nicht-schwarzen Körpern ist für die Gesamtstrahlung jene Bedingung erfüllt, wenn das relative Emissionsvermögen \mathcal{E} gleich ist dem Absorptionsvermögen A ; und durch Betrachtungen, die an eine Anordnung, wie die in Figur 23 dargestellte anknüpfen, erhält man auch bei ihnen denselben Schlufs, daß das KIRCHHOFF'sche Gesetz für beliebig beschaffene Körper:

$$\mathcal{E} = A$$

auch für jede Strahlenart allein genommen gelten muß.

§ 44. Schlufsfolgerungen aus dem Kirchhoff'schen Gesetz.

Das KIRCHHOFF'sche Gesetz, welches als Consequenz des Axioms erscheint, daß Wärmeübergang nur stattfindet vom wärmeren zum kälteren Körper, nicht aber zwischen gleichwarmen Körpern, hat nun die weitgehendsten experimentellen Bestätigungen gefunden.

Zunächst in Bezug auf die Gesamtstrahlung sieht man allgemein, daß schwarze Körper, wenn sie glühen, weit lebhafter leuchten als nicht schwarze von derselben Temperatur; vorausgesetzt, daß kein Phosphoreszenz- oder Fluoreszenzleuchten mit ins Spiel kommt, auf welches, wie schon erwähnt, die entwickelten Gesetze für die

Strahlung in Folge erhöhter Temperatur keine Anwendung finden. Die Erfahrung zeigt, daß ein Körper um so stärker bei Erhitzung leuchtet, je undurchsichtiger er ist; ein auch bei hoher Temperatur vollkommen durchsichtiger Körper kann überhaupt nicht leuchten.¹⁾

Die auffallendsten Bestätigungen für das KIRCHHOFF'sche Gesetz in Bezug auf die Einzelstrahlung zeigen die Thatsachen der Spectralanalyse. Glühende Dämpfe emittiren Licht, welches spectral zerlegt starke Maxima der Intensität in der unmittelbaren Nähe bestimmter einzelner reiner Spectralfarben zeigt, während sie für alle anderen Farben gleich Null ist; sie geben ein Linienspectrum. Ein glühender Dampf hat nun für genau dieselben Spectralfarben, welche den hellen Linien seines Emissionsspectrums entsprechen, auch maximales Absorptionsvermögen. Dies zeigt sich, wenn man stärkeres Licht, welches ausgeht von einem anderen glühenden Körper, z. B. von der Sonne, hindurchgehen läßt durch den Dampf; dann erscheinen in Folge der maximalen Absorption dunkle Linien an genau denselben Stellen des Spectrums, an welchen im Emissionsspectrum die hellen liegen. Bedingung für diese Umkehr der Spectrallinien ist, daß die Lichtquelle für das continuirliche Spectrum (z. B. elektrisches Bogenlicht) höhere Temperatur hat als der absorbirende Dampf (z. B. Natriumdampf in einer Kochsalzflamme). Dies erkennen wir in folgender Weise. Es werde ein Bündel paralleler Strahlen ausgesondert (durch Diaphragmen) aus denen, die insgesamt von der als vollkommen schwarz betrachteten Lichtquelle ausgehen. Dann ist seine Intensität an allen Stellen dieselbe, da es ja nicht divergirt, und abgesehen von einem geometrischen Factor ist sie gleich i für die Gesamtstrahlung, oder gleich i_f für eine bestimmte reine Spectralfarbe f . Ist A_f das Absorptionsvermögen der Dämpfe für diese Farbe f , so wird in ihnen absorbirt $i_f \cdot A_f$; es bleibt als hindurchgehend also $i_f (1 - A_f)$. Nun emittiren die Dämpfe in der Flamme selbst auch, und zwar in dasselbe Strahlenbündel hinein, eine Intensität, welche, abgesehen von demselben obigen geometrischen Factor, gleich i'_f sei.

Die Addition beider Strahlungsintensitäten giebt:

$$i_f(1 - A_f) + i'_f$$

¹⁾ Siehe die von KIRCHHOFF in seiner Abhandlung „Ueber das Verhältniß zwischen dem Emissionsvermögen und dem Absorptionsvermögen der Körper für Wärme und Licht“ in § 15 u. ff. erwähnten Versuche. Ges. Abh. Leipzig 1882, p. 594. A. d. H.

Hat nun die Quelle des continuirlichen Spectrums dieselbe Temperatur wie die Dämpfe, so gilt das KIRCHHOFF'sche Gesetz:

$$A_f = \frac{i_f'}{i_f}$$

und die Intensität des vereinigten Strahlenbündels von der Farbe f wird:

$$i_f - i_f \cdot \frac{i_f'}{i_f} + i_f' = i_f$$

also dieselbe als ob die Dämpfe gar nicht vorhanden wären; d. h. die Stelle von der Farbe f im Spectrum unterscheidet sich nicht von den übrigen Stellen des Spectrums. Damit an der betrachteten Stelle eine dunkle Linie erscheine, muß mithin sein:

$$i_f(1 - A_f) + i_f' < i_f$$

oder:

$$i_f' - i_f \cdot A_f < 0 \quad \text{oder} \quad \frac{i_f'}{i_f} < A_f$$

Das heißt: i_f' muß kleiner sein als der Werth, den es für die Dämpfe dann hat, wenn sie gleiche Temperatur mit dem leuchtenden schwarzen Körper haben, oder die Temperatur der Dämpfe in der Flamme muß niedriger sein als die jener Lichtquelle. Dann geht auch Wärme über vom Körper der höheren zu dem der niederen Temperatur und trägt zu des letzteren Erwärmung bei.

Die genaue Uebereinstimmung der Stellen maximaler Emission und Absorption ist in den complicirtesten Spectren der mannigfachsten Gase und Dämpfe bis ins Einzelste der Vertheilung hinein nachgewiesen. Für uns liegt darin der Beweis, daß in der That auch die Strahlungserscheinungen niemals zwischen zwei Körpern gleicher Temperatur einen Wärmeübergang eintreten lassen, durch welchen die Temperatur des einen über diejenige des anderen erhöht würde; sondern immer nur von einem heißeren Körper zu einem kälteren.

Zweiter Theil.

Thermodynamik oder mechanische Wärmetheorie.

Erster Abschnitt.

Die beiden Hauptsätze und ihre unmittelbaren Anwendungen.

Erstes Kapitel.

Der erste Hauptsatz.

§ 45. Die Constanz der Energie und die Wärme als Arbeitsäquivalent.

Soweit die bisherigen Betrachtungen reichen, konnte die Wärme angesehen werden als ein materielles Agens von konstanter Quantität, unzerstörbar und unerzeugbar, wie es eben Materien sind, wenn wir noch zugeben, daß unter Umständen ein Theil dieses Agens in einen für das Thermometer unfühlbaren Zustand übergehen kann, so, als wäre es fest gebunden durch die ponderablen Substanzen, in denen es steckt. Diese Vorstellung der älteren Physiker wurde unhaltbar durch die Erkenntniß, daß doch bei gewissen Vorgängen die Menge jenes Agens auch vermehrt oder vermindert werden kann; und zwar waren dies hauptsächlich solche Vorgänge, bei denen gleichzeitig irgend eine mechanische Arbeitsleistung entweder erzeugt, nach außen geliefert wurde, oder von außen her zugeführt wurde und verschwand. Die ersten Erfahrungen dieser Art betrafen die Reibungswärme.

Es hatte schon Graf RUMFORD in der Münchener Kanonengießerei zu Anfang dieses Jahrhunderts¹⁾ sich gewundert über die starke Erhitzung des Metalls, welche beim Ausbohren des Laufes auftrat. Er fand, daß ein erhebliches Quantum Wasser, welches in das Innere des Kanonenlaufes gegossen war, während des Bohrens

¹⁾ An inquiry concerning the heat which is caused by friction, Phil. Trans. 1798; Experimental investigations concerning heat, NICHOLSON'S Journal XII. 1805.

bis nahe zum Sieden erhitzt wurde. Für die damaligen Physiker war das Experiment immer noch nicht überzeugend genug; sie nahmen den Ausweg, daß gewissermaßen latente Wärme in dem zusammenhängenden Metall stecken konnte, welche durch Zerreißen des Zusammenhanges, oder durch Kompression der Spähne freigemacht würde. Zwar war ihnen dieser Ausweg schon dadurch erschwert, daß die Erhitzung besonders stark wurde, wenn der Bohrer stumpf gemacht war und wenig Metallspähne erzeugte, aber dieselbe Kraft ihn gegen das Metall drückte wie in anderen Fällen. Vollkommen beweisend schnitt dann HUMPHRY DAVY jenen Ausweg ab, in dem er den Versuch in einer Weise vervollkommnete, daß man nachher nicht mehr in Zustände unbestimmt geänderten Zusammenhanges hinein kam, die Gelegenheit zu Zweifeln geben konnten. Er brachte zwei Eisplatten in einer Umgebung von 0° unter Reibung zur Rotation aufeinander und zeigte, daß sie schmolzen. Das Wasser, welches dabei entsteht, hat seine gewöhnliche Natur und man kann nicht annehmen, daß irgend welche mechanische Besonderheit in ihm vorhanden sei, ebenso wenig wie eine solche vorher in dem Eis vorhanden gewesen war. Trotzdem wurde diejenige, bekannte, Wärmemenge erzeugt, welche zum Schmelzen des Eises gebraucht wird. Dies war wohl der erste schlagende Versuch, welcher zeigte, daß wirklich Wärme, die man sonst nur von anderen warmen Körpern herzunehmen wußte, erzeugt werden konnte unter gleichzeitigem Verbrauch von mechanischer Arbeit bei der Reibung.

Weiterhin erkannte man auch, daß bei den Dampfmaschinen in außerordentlich großem Maße mechanische Arbeit gewonnen werden konnte, während gleichzeitig Wärme verloren ging. Ob letzteres geschah, konnte allerdings zunächst zweifelhaft erscheinen. Die Maschine leistet Arbeit bei der Ausdehnung der heißen Wasserdämpfe im Cylinder, wenn deren Druck den Stempel vorwärts treibt. Dafür geht dann bei demselben Prozeß Wärme verloren, indem sich der Dampf, wie alle gasförmigen Körper, bei schneller Ausdehnung abkühlt. Nun konnte man zunächst noch annehmen, die latente Wärme, die ja schon in einem Dampf gegenüber dem flüssigen Zustande gewissermaßen in chemischer Bindung vorhanden ist und zur Constitution des Dampfes gehört, sei in einem Gase oder Dampfe um so größer, je geringer seine Dichtigkeit ist, so daß bei Ausdehnung entweder Wärmezufuhr von außen stattfinden, oder wenn diese ausbleibt, Abkühlung eintreten muß. Versuche ergaben aber, daß diese Abkühlung dann nicht eintrat, wenn

die Ausdehnung stattfand ohne Ueberwindung eines Gegendrucks oder Leistung einer anderen äußeren Arbeit, welche also wesentlich ist. Im Falle der Dampfmaschine ist es der Gegendruck, den der Dampf an dem absperrenden Stempel findet; er selbst drückt gegen den Stempel; giebt der Stempel nach, so wird durch den Druck des Gases mechanische Arbeit geleistet und die im Dampf bei der Ausdehnung verschwindende Wärme wird zur Leistung dieser Arbeit verwendet.

Endlich konnte man, so lange die Emanationstheorie des Lichtes unwiderlegt war, die Erscheinungen der Strahlung noch durch Emission von Wärmetheilchen erklären. Nachdem man aber die zwingende Nothwendigkeit der Undulationstheorie erkannt hatte, mußte man auch die Consequenz ziehen, daß bei der Ausstrahlung eines Körpers auf Kosten eines Theiles seines Wärmehaltes Aetherwellen entstehen, die umgekehrt bei der Absorption vernichtet werden, während an ihrer Stelle wiederum Erwärmung des bestrahlten Körpers auftritt.

Wenn eine Masse m vom Zustande der Ruhe ausgehend durch die Wirkung von Kräften eine bestimmte Geschwindigkeit v erlangt, so gilt bekanntlich der Satz, daß die lebendige Kraft ($\frac{1}{2} m v^2$) gleich ist der Arbeit, welche die Kräfte geleistet haben, d. h. gleich dem Producte aus der Kraft multiplicirt mit der Strecke, um welche der Angriffspunkt der Kraft in Richtung derselben sich bewegt hat (bezw. einem aus dieser Differentialdefinition abgeleiteten Integralausdrucke). Wir können die lebendige Kraft als das Aequivalent der geleisteten Arbeit auffassen, welches Aequivalent durch die neu hervorgerufene Bewegung der Masse repräsentirt wird. Die lebendige Kraft pflegt man auch als kinetische oder actuelle Energie zu bezeichnen; wenn die Kräfte Arbeit leisten, so stellt man sich vor, daß diese gewissermaßen aus einem Vorrathe an Arbeitsfähigkeit der Kräfte ausgegeben wird, aus einem Vorrathe an potentieller Arbeit oder potentieller Energie, welche noch verausgabt werden kann, wenn die betreffenden Kräfte Bewegungen hervorbringen und dann gewonnen wird als actuelle Arbeit oder als die ihr äquivalente kinetische Energie. Letztere ist also auch durchaus äquivalent einer potentiellen Arbeit; beide verwandeln sich in einander. Ein Gewicht, dem eine bestimmte aufwärts gerichtete Geschwindigkeit ertheilt wird, kann in die Höhe steigen; seine kinetische Energie nimmt ab, und um ebenso viel wächst mit der höheren Lage der Vorrath an potentieller Arbeitsfähigkeit der Schwere. Es kann

wieder herabfallen von seiner Höhe; dabei nimmt der Vorrath an potentieller Arbeit ab, es wird actuelle Arbeit durch die Schwere geleistet, deren Aequivalent die gewonnene kinetische Energie ist. Beide Formen der Arbeit oder der Energie können also in einander übergehen; ihre Summe aber ist unveränderlich: das ist der Satz von der Constanz der Energie für Bewegungserscheinungen. Mechanische Kräfte, für welche dieser „Satz von der lebendigen Kraft“ gilt, müssen entweder nur abhängig sein von der gegenseitigen Lage der Massenpunkte, aber unabhängig von den Geschwindigkeiten und Beschleunigungen; oder aber sie müssen in jedem Augenblick senkrecht zur Richtung der momentanen Bewegung gerichtet sein.¹⁾ Die Reibung ist aber keine derartige Kraft; denn sie hängt ab von der Geschwindigkeit und ist der augenblicklichen Bewegung stets entgegengesetzt gerichtet.

Bei der Ausdehnung eines comprimirtten Gases können nun beide Arten mechanischer Arbeit neu gewonnen werden. Wir denken uns das zusammengedrückte Gas enthalten in einem vertical

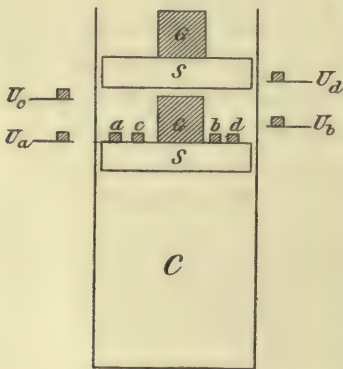


Fig. 24.

stehenden Cylinder *C* (Figur 24) mit festem Boden und Seitenwänden, nach oben aber abgeschlossen durch einen beweglichen Stempel *S*. Der Gegendruck, welchen dieser dem Gase entgegengesetzt, sei durch ihn belastende Gewichte hervorgerufen. Indem man nun diese Gewichte vermindert, kann man das Gas sich ausdehnen lassen. Das übrig bleibende Gewicht *G* wird dabei gehoben; während die von dem Stempel *S* nach und nach weggenommenen Gewichte *a b c d* bei der Wegnahme je auf eine in gleicher Höhe

befindliche Unterlage U_a bzw. U_b u. s. f. abgesetzt werden können. Durch die Hebung von *G* leistet das Gas der Schwere entgegen Arbeit, während deren potentielle Arbeitsfähigkeit vermehrt wird. Dies ist in demjenigen Falle die einzige Form von Arbeitsgewinn, daß der Druck des Gases in jedem Augenblick nur gerade eben hinreicht, den Gegendruck zu überwinden, also nur außerordentlich wenig größer

¹⁾ Vergl. HELMHOLTZ' Abhandlung „Ueber die Erhaltung der Kraft“, Berlin 1847; Wissenschaftliche Abh., Leipzig 1882, Bd. I, p. 12; an letzterem Ort auch die Zusätze (3) und (4), p. 70 und 71; ersterer veranlaßt durch eine Bemerkung von Herrn LIPSCHITZ.

ist, als letzterer, so dafs die Geschwindigkeit, mit welcher der Stempel zurückweicht, stets sehr klein bleibt. Dies kann man dadurch verwirklichen, dafs man die einzeln wegzunehmenden Gewichte $a b c$ u. s. w. von sehr geringer Gröfse wählt. — Hat dagegen der Druck des Gases auf den ganzen Stempel einen endlichen Ueberschufs über den Gegendruck, so wird der Stempel sich mit endlicher und beschleunigter Geschwindigkeit fortbewegen, wie das Geschofs im Laufe des Geschützes, und die Ausdehnung des Gases liefert auch noch das Arbeitsäquivalent der lebendigen Kraft der bewegten Masse; das Gas würde allein diese liefern, wenn der Gegendruck gleich Null oder doch zu vernachlässigen ist. Beide Formen von mechanischer Arbeit können also neu gewonnen werden, Vermehrung der potentiellen Arbeitsfähigkeit der äufseren Kräfte oder auch, unter Umständen, Vermehrung der kinetischen Energie, während wir sonst wissen, dafs ein Gewinn an Gesamtenergie durch rein mechanische Kräfte conservativer Art nicht vorkommt, sondern nur ein Umsatz von potentieller Energie in kinetische oder umgekehrt. Suchen wir bei der Ausdehnung eines Gases nach dem Äquivalent für den Gewinn an mechanischer Energie, so finden wir ihn in dem Wärmeverbrauch, der sich in der Abkühlung des Gases äufsert.

Bei der Reibung und beim unelastischen Stofs tritt umgekehrt ein Verlust an mechanischer Arbeit ein; lebendige Kraft z. B. wird in beiden Fällen aufgezehrt ohne gleichzeitige Vermehrung der potentiellen Arbeitsfähigkeit der wirkenden mechanischen Kräfte; dafür wird aber Wärme erzeugt. War diese Auffassung richtig, so mußte man zuerst untersuchen, ob stets für dieselbe verbrauchte mechanische Arbeit auch ein gleiches Wärmequantum erzeugt werde, und umgekehrt. Für die erstere, bei der Reibung eintretende Umwandlung hat JOULE¹⁾ diese Bestätigung geliefert. Es standen ihm in der Brauerei zu Salford bei Manchester, in welcher ihn sein Beruf beschäftigte, die erforderlichen grofsen Kräfte zur Verfügung, welche fähig waren, gröfsere Wärmemengen zu erzeugen, und es gelang seinen andauernden Bemühungen, die Fehlerquellen schlieslich erfolgreich zu beseitigen. Seine Versuche bestätigten in der That, dafs die erzeugten Wärmemengen proportional sind der verzehrten mechanischen Arbeit, so dafs ein bestimmtes Äquivalentverhältnifs zwischen Wärme

¹⁾ JOULE'S vom Jahre 1843 an veröffentlichten „Abhandlungen über das mechanische Wärmeäquivalent“ sind zusammengestellt und übersetzt worden von SPENGLER; Braunschweig 1872.

und Arbeit besteht. Bei JOULE's genauesten Bestimmungen wurden Flüssigkeiten gegen feste Wände in Reibung versetzt; dabei konnte er am sichersten sein, daß nicht, wie bei Reibung zweier fester Körper an einander mechanische Aenderungen der Structur eintreten. Das Resultat der Reibungsversuche von Wasser gegen Messing war, daß zur Erzeugung einer großen Calorie eine Arbeit verbraucht wird, welche in der Breite von Manchester ein Kilogramm um eine Höhe von $423 \cdot 9$ m zu heben im Stande ist; zwei Versuchsreihen mit Reibung von Quecksilber gegen Eisen ergaben $424 \cdot 0$ bzw. $425 \cdot 4$; zwei für Reibung von Eisen gegen Eisen in einem mit Quecksilber gefüllten Gefäß $425 \cdot 7$ und $424 \cdot 6$. Es zeigt sich also in der That, daß bei sehr verschiedenen Fällen von Reibung außerordentlich nahe immer dieselbe Arbeitsgröße als mechanisches Aequivalent der Wärmeeinheit gefunden wird; auf die Bestimmung aus der Arbeit der Gase, welche nahe denselben Werth ergibt, werden wir später zurückkommen.¹⁾ Die Einheit der obigen Zahl ist im conventionellen Maßsystem Kilogramm-meter; im absoluten: Kilogramm-meter mal der Schwerebeschleunigung g ; wir wollen jenen Werth des mechanischen Wärmeäquivalents nach JOULE mit J bezeichnen. Seine Bedeutung kann auch dahin ausgesprochen werden, daß die Wärmemenge, welche eine beliebige Wassermasse um 1° erwärmt, äquivalent ist der Arbeit bei einer Hebung derselben um J -Meter für den Werth der Schwere in Manchester.

Die alte Vorstellung von der Unzerstörbarkeit der Wärme als eines materiellen Agens muß also fallen; denn diese kann, und zwar sogar in unbegrenzter Menge aus mechanischer Arbeit entstehen und sich in solche verwandeln. Führen wir nun aber statt der Wärmemengen deren Arbeitsäquivalent ein, so gilt auch für Prozesse mit Verwandlungen von Wärme in Arbeit und umgekehrt das Gesetz von der Unzerstörbarkeit der Arbeitsäquivalente, von der Constanz der Energie, deren Formen: lebendige Kraft, potentielle Arbeitsfähigkeit, Wärme, in einander übergehen können, während ihre Summe unveränderlich ist. Und dies Gesetz gilt auch für alle anderen Umwandlungsprozesse in der Natur. Elektrische, chemische Formen der Energie treten auf; bilden wir ihre Arbeitsäquivalente

¹⁾ Letzteres ist die von JULIUS ROBERT MAYER im Jahre 1842 (Annalen der Chemie und Pharmacie von WÖHLER und LIEBIG, Bd. 42, p. 233 ff.) zuerst ausgeführte Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalents, die ihn in Folge der Benutzung mangelhaft bestimmter experimenteller Daten zu dem unrichtigen Werthe 365 führte. Siehe seine „Mechanik der Wärme in gesammelten Schriften“ 3. Aufl. Stuttgart 1893. A. d. H.

und ziehen sie mit in Betracht, so finden wir bei der größten Mannigfaltigkeit in der Form ihrer Aeußerung stets die Unzerstörbarkeit der Energie; bei unveränderter Quantität wechselt nur die Erscheinungsweise; mechanische Aequivalente können sich verwandeln in äquivalente irgend welcher anderer Form und diese wiederum in einander; aber insgesamt können sie weder vermehrt, noch vermindert werden durch irgend einen uns bekannten Naturproceß. Betrachten wir z. B. die Wärmeentwicklung in einem Leiter durch bewegte Elektrizität. Es wird Wärme erzeugt; dafür verschwindet entweder elektrische Arbeitsfähigkeit: die elektrischen Spannungen, die Potentialdifferenzen gleichen sich aus; oder die chemischen Spannkraft, welche in den galvanischen Zellen den Strom hervorbringen, werden erschöpft. Das getrennte Nebeneinander von Zink und Schwefelsäure bedeutet einen potentiellen Vorrath an chemischer Wärmeerzeugung, die bei der einfachen Lösung des Zinks actuell werden kann. Läßt man aber das Zink sich als Platte eines galvanischen Elementes auflösen, so erhält man statt der directen Wärmeerzeugung zunächst die in dem galvanischen Strom repräsentirte Energie. Diese kann man dann in den Leitungswiderständen aufs Neue in eine äquivalente Wärmemenge verwandeln; statt dessen können aber auch andere Arbeitsleistungen hervorgebracht werden; es können Magnete durch den Strom in Bewegung gesetzt werden; es können anderweitige chemische Verbindungen gebildet oder zerlegt werden durch Prozesse, bei denen Wärme gebunden wird. Namentlich für alle solche Umwandlungen der elektrischen Energie in mechanische und thermische hat wiederum JOULE nachgewiesen, daß stets ohne Verlust für die Arbeitsäquivalente der einen Art die der anderen auftreten. Und analog verhält es sich nach unserer jetzigen Kenntniß ausnahmslos in allen anderen Fällen.

In Bezug auf die Wärme werden wir demnach zu der Ansicht geführt, daß erhöhte Temperatur einen Zustand repräsentirt, bei welchem im Inneren des erwärmten Körpers gewisse Arbeitsäquivalente stecken. Das würden theils lebendige Kräfte sein können, wenn wir uns die Atome in sehr schneller, innerhalb sehr kleiner Strecken hin- und herfahrender, oder oscillirender Bewegung vorstellen, die nach außen hin als „Warmheit“ in Erscheinung tritt. Theils müssen wir bei den Aenderungen des Aggregatzustandes, wo Wärme latent wird, uns diese repräsentirt vorstellen durch gewisse dauernde Veränderungen in der Anordnung der Molekeln, welche nur unter Aufwand von Arbeit hergestellt werden können,

z. B. Trennung der Molekeln von einander unter Ueberwindung ihrer gegenseitigen Anziehung. Gerade letztere Vorstellung trifft offenbar zu bei der Verdampfung, bei welcher die Molekeln sich in sehr viel weitere Abstände von einander entfernen, als sie im flüssigen Aggregatzustande hatten. Das wäre ein Proceß derselben Art, wie wenn wir einem Steine eine Geschwindigkeit nach oben geben, ihn dadurch von der Erde, welche ihn anzieht, wegtreiben, und er dann oben liegen bleibt auf irgend einer Stelle, wo er Unterstützung findet; die lebendige Kraft ist verschwunden, aber er repräsentirt eine potentielle Arbeitsgröße. Vollkommen analog diesem Bilde bringen wir die Molekeln eines verdampfenden Körpers durch Mittheilung starker Wärmebewegung in solche Geschwindigkeit, daß dieselbe ausreicht zur Ueberwindung der Anziehungskräfte, welche sie im flüssigen Zustande zusammenhalten. Beim Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand findet keine starke Volumenvergrößerung statt; dabei werden also nicht wohl die ganzen Molekeln in wesentlich größere Distanzen von ihren Nachbarn gebracht. Aber die Starrheit und Unveränderlichkeit der Molekeln fester Körper ist nur begreiflich, wenn wir uns bei ihnen jede Molekel aus einer größeren Zahl von Theilmolekeln zusammengesetzt denken. Der Wärmeverbrauch beim Schmelzen erklärt sich dann als die Arbeit gegen diejenigen Kräfte in der Molekel, welche die Theilmolekel in ihr zusammenhalten; nach dem Schmelzen sind diese Gruppen auseinandergerissen in kleinere Molekeln, welche dem tropfbar flüssigen Zustande entsprechen.

So würden wir uns die Steigerung der inneren Energie bei Erwärmung der Körper vorzustellen haben.

§ 46. Analytische Formulirung des ersten Hauptsatzes.

Unsere neu gewonnene Anschauung von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit, den sogenannten ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, wollen wir anwenden auf die Aenderungen des Zustandes eines Körpers, und zwar wollen wir unsere Betrachtungen stets beziehen auf ein Quantum des betreffenden Körpers gleich der Masseneinheit. Einmal kann sich die Temperatur ändern; andererseits können aber auch noch andere Zustandsänderungen vor sich gehen, welche durch weitere Beobachtungen festzustellen und zu messen sind; z. B. kann das Volumen veränderlich sein und ebenso der Druck, welchen der Körper ausübt, oder welcher von außen her auf ihn ausgeübt werden muß, um ihn in seinem Zu-

stande zu erhalten. Die Gröfsen, welche für den augenblicklichen Zustand eines Körpers charakteristisch sind, brauchen nicht alle unabhängig von einander zu sein. Bei den meisten Körpern, wenigstens bei allen denjenigen, welche isotrop sind, d. h. welche nicht nach verschiedenen Richtungen hin verschiedene Eigenschaften zeigen, kann der gegenwärtige Zustand vollkommen definirt werden durch Angabe der Temperatur und des Volumens der Masseneinheit; der Druck ist damit zugleich gegeben, wenn noch bekannt ist, in welcher Weise der Druck p sich mit Temperatur ϑ und Volumen v ändert. Bei den vollkommenen Gasen z. B. ist p umgekehrt proportional v und direct proportional ϑ (vom absoluten Nullpunkt an gerechnet). Die zwischen den Variablen, welche den Zustand beschreiben, bestehende Beziehung nennt man die Zustandsgleichung des betreffenden Körpers; für ein ideales Gas würde sie z. B. nach § 2 p. 12 lauten: $p v = R \cdot \vartheta$, wenn wir mit R eine Constante bezeichnen. Allgemein kann man von den Gröfsen, welche in einer solchen Gleichung vorkommen, jede einzelne betrachten als Function der übrigen, welch' letztere dann als die unabhängigen Variablen benutzt werden, durch die des Körpers gegenwärtiger Zustand bezeichnet wird. Die Darstellung des letzteren durch zwei von den drei Variablen p , v , ϑ kann ebenso gut für tropfbare wie für gasförmige Flüssigkeiten geschehen, wo dann die experimentell zu ermittelnde Compressibilität und thermische Ausdehnung die Zustandsgleichung liefern; dasselbe gilt auch für feste Körper, welche unter einem nach allen Richtungen gleichen Druck stehen. Wir können in diese Behauptung auch Gemische von verschiedenen Aggregatzuständen derselben Substanz einbegreifen. Z. B. denken wir uns in das Innere eines Cylinders C , wie in Figur 24, die Masseneinheit Wasser hineingebracht und den Stempel genügend hoch, um Verdampfung zu gestatten. Bei einer gegebenen Temperatur und gegebenem Volumen kann dann von dem Wasser nur eine gewisse Menge Dampf gebildet werden, durch welche der überschüssige Raum gesättigt wird. Dichtigkeit und Druck dieses Dampfes sind dann durch die Temperatur und das durch die Stempelstellung bestimmte Volum gegeben; ebenso kann berechnet werden, wie viel Wasser vorhanden ist und wie viel Dampf, so daß der ganze Zustand durch Angabe von zwei Gröfsen (wir haben ϑ und v gewählt) gegeben ist. Selbst Mischungen verschiedener chemischer Verbindungen, zwischen denen Zersetzungsprozesse vorgehen, können in derselben Weise charakterisirt werden. Haben wir z. B. eine gewisse Menge von kohlensaurem Kalk, so wird bei Temperatur-

steigerung ein Theil der Kohlensäure sich frei machen, während gebrannter Kalk als fester Körper zurückbleibt; das Quantum freier Kohlensäure hängt von der Temperatur ab, und auch noch von dem Raum, den man ihr giebt. So wird das Gleichgewichtsverhältniß für die Verbindung von Kohlensäure und Kalk abhängen von Temperatur und Druck, unter welchen der Proceß vor sich geht, und mit diesen gegeben sein.

Allgemein wird nun einem gewissen Zustand der betrachteten Masseneinheit einer Substanz oder eines Gemisches ein gewisser Inhalt an Wärme entsprechen, die Constitutionswärme der alten Theorie, den wir uns jetzt als Inhalt an Energie vorstellen. Die innere Energie U wird also ebenfalls abhängen von den willkürlichen Variablen, welche den Zustand bestimmen, und als welche in einer umfassenden Gruppe von Fällen Temperatur und Volumen gewählt werden können. U muß — wenn das Gesetz von der Erhaltung der Energie richtig sein soll — eine eindeutige Function jener Variablen sein, so daß demselben Zustand des Körpers, so oft dieser in ihn zurückkehrt, jedesmal auch wieder derselbe Werth der inneren Energie entspricht. Bei einer sehr kleinen Aenderung des Zustandes wachse U um dU ; diese Energiesteigerung kann hervorgerufen werden durch Zufuhr einer sehr kleinen Wärmemenge dQ . Drücken wir letztere in Calorien aus, so ist ihr mechanisches Energieäquivalent gleich $J \cdot dQ$. Diese Wärmezufuhr kann außer der Vermehrung von U auch noch zur Folge haben, daß der Körper mechanische Arbeit nach außen liefert, z. B. wenn er sich ausdehnt unter Ueberwindung eines Gegendrucks, wie das Gas in Figur 24. Ist der Gegendruck sehr nahe gleich dem Druck des sich ausdehnenden Körpers und betrachten wir eine sehr kleine Volumenvergrößerung dv , so läßt sich der Werth für die nach außen hin geleistete Arbeit sehr einfach angeben. Wir gehen aus von dem in Figur 24 dargestellten Falle, und nehmen eine nur sehr kleine Hebung des Stempels um die Strecke h an; dann ist jene Arbeit gleich der überwundenen Kraft multiplicirt mit dem Weg h . Wenn nun p der Druck des Gases bezogen auf die Flächeneinheit ist, und q den Querschnitt des Cylinders bedeutet, so drückt das Gas gegen die ganze Fläche des Stempels mit der Kraft $p \cdot q$. Diese Kraft soll gleich sein der überwundenen äußeren Gegenkraft; die bei dieser Ueberwindung längs des Weges h geleistete Arbeit ist also gleich $p \cdot q \cdot h$; sie ist, da $q \cdot h$ die Volumenvergrößerung, also auch gleich dem Druck multiplicirt mit der Volumenvergrößerung. Dies Resultat gilt nun nicht bloß für den durch Figur 24 dargestellten Fall, sondern all-

gemein wenn ein Körper sich ausdehnt und der Druck p auf die Flächeneinheit seiner Oberfläche an allen Stellen dieser senkrecht auf sie wirkt und denselben Werth hat. In Figur 25 sei die Oberfläche vor und nach der Ausdehnung gezeichnet. Es werde zunächst die Arbeit angegeben, die der Verschiebung eines Oberflächenelementes entspricht. An Stelle von q tritt dann die Gröfse dieses Elementes, und an Stelle von h tritt der Abstand der Oberflächen vor und nach der Ausdehnung. Dann ist wieder $p \cdot q \cdot h$ die Arbeit für die Verschiebung des einen Elementes unter Ueberwindung eines dem Druck p des Körpers gleichen äusseren Drucks; für die ganze Oberfläche ist diese Arbeit gleich $\sum p \cdot q \cdot h$, oder gleich $p \cdot dv$, da p überall denselben Werth haben sollte, und $\sum q \cdot h$ gleich der gesammten Volumenvergrößerung dv ist.



Fig. 25.

Wir erhalten daher als Ausdruck der Ueberlegung, dass die zugeführte Wärmemenge theils zur Vermehrung der inneren Energie, theils zur Leistung äusserer Arbeit benutzt wird, die Gleichung:

$$J \cdot dQ = dU + p \, dv \quad (1)$$

U ist eine Function des Zustandes, also bei unserer Variablenwahl von v und ϑ , und es ist:

$$dU = \frac{\partial U}{\partial \vartheta} \cdot d\vartheta + \frac{\partial U}{\partial v} \, dv \quad (2)$$

Bei den vorkommenden partiellen Differentialquotienten ist stets wohl zu beachten, welches die andere, als unabhängig betrachtete Variable ist; vorstehend ist $\partial U / \partial \vartheta$ so zu verstehen, dass dabei v constant bleibt. (Wäre p als die andere unabhängige Variable gewählt worden, so würde $\partial U / \partial \vartheta$ so zu bilden sein, dass dabei p constant bleibt, also einen ganz anderen Werth erhalten.) Die Combination von (1) und (2) ergibt:

$$J \, dQ = \frac{\partial U}{\partial \vartheta} \, d\vartheta + \left(\frac{\partial U}{\partial v} + p \right) \, dv \quad (3)$$

Diese Gleichung ist in den meisten Fällen der Ausdruck für den ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. Hier ist darauf aufmerksam zu machen, dass, während p und U Functionen von ϑ und v sind, nicht etwa die sehr kleine Wärmemenge dQ angesehen werden kann als das vollständige Differential einer Function Q von ϑ und v . Das sieht man zunächst schon aus der Gleichung (3),

welche nicht die für ein vollständiges Differential charakteristische Form wie (2) hat, bei welcher die Coefficienten von $d\vartheta$ und dv die partiellen Differentialquotienten ein und derselben Function der Variablen sind. Gäbe es eine Function Q der Variablen, welche den Zustand des Körpers bedingen, so würde sie die Wärmemenge bedeuten, welche zur Herstellung eines bestimmten Zustandes dem Körper insgesamt zuzuführen wäre. Diese müßte für gegebene Werthe von ϑ und v also einen ganz bestimmten Werth haben. Dafs dies aber nicht der Fall ist, läßt sich direct übersehen. Wir denken uns den Körper aus einem bestimmten Anfangszustand durch Temperaturerhöhung und Ausdehnung in einen bestimmten Endzustand übergeführt, und zwar auf zweierlei Weise: ein erstes Mal, indem wir zuerst die Ausdehnung bei constanter Temperatur vornehmen, dann die Erwärmung bei constantem Volumen; ein zweites Mal, indem wir zuerst erwärmen, und dann erst ausdehnen. Die Vermehrung der inneren Energie ist in beiden Fällen dieselbe, da beide Mal Anfangs- und Endzustand dieselben sind. Aber im ersten Fall geschieht die Ausdehnung bei niedrigerer Temperatur, also auch bei niederem Druck und mit Ueberwindung eines kleineren Gegen-drucks, als im zweiten Falle; daher ist auch die geleistete äufsere Arbeit im ersten Falle kleiner als im zweiten, also auch der ihr äquivalente Theil der zuzuführenden Wärmemenge, obwohl die schliesslich resultirende Zustandsänderung dieselbe ist.

Nun sollen Gröfsen von bekannter physikalischer Bedeutung in die Gleichung (3) eingeführt werden. Dabei ist daran zu erinnern, dafs bei einem Gase (und auch bei anderen Körpern) zu unterscheiden ist zwischen specifischer Wärme bei constantem Volumen und bei constantem Druck; erstere werde mit γ , letztere mit c bezeichnet. Die specifische Wärme schlechtweg bei festen Körpern und Flüssigkeiten, wie sie experimentell direct gefunden wird, würde der bei constantem Druck entsprechen. Denken wir uns in einem speciellen Falle das Volumen constant gehalten, also $dv = 0$, so wird:

$$JdQ = \frac{\partial U}{\partial \vartheta} d\vartheta$$

Die der Masseneinheit zur Temperatursteigerung $d\vartheta$ zuzuführende Wärmemenge in Calorien ist dQ , und es folgt also nach der Definition von specifischer Wärme [§ 4, Seite 17, (Gleichung 3)], welche hier bei constantem Volumen zu verstehen ist:

$$\frac{\partial U}{\partial \vartheta} = J \cdot \gamma \quad (4)$$

woraus wir eine sehr einfache physikalische Bedeutung von $\partial U/\partial \vartheta$ ersehen. In einem anderen speciellen Falle denken wir uns den Druck constant gehalten; dann besteht zwischen $d\vartheta$ und dv eine Beziehung, die aus $dp = 0$ folgt, nämlich:

$$\frac{\partial p}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{\partial p}{\partial v} dv = 0$$

Wird der hieraus folgende Werth von dv in (3) eingesetzt, so erhalten wir für constanten Druck:

$$JdQ = \frac{\partial U}{\partial \vartheta} d\vartheta - \left(\frac{\partial U}{\partial v} + p \right) \cdot \frac{\frac{\partial p}{\partial \vartheta}}{\frac{\partial p}{\partial v}} d\vartheta$$

Hier gilt wieder, daß der Factor von $d\vartheta$ im Werthe für dQ die spezifische Wärme bedeutet; jetzt also diejenige bei constantem Druck; und es folgt mithin:

$$\frac{\partial U}{\partial \vartheta} - \left(\frac{\partial U}{\partial v} + p \right) \frac{\frac{\partial p}{\partial \vartheta}}{\frac{\partial p}{\partial v}} = J.c$$

Für $\frac{\partial U}{\partial v}$ nach (4) $J.\gamma$ gesetzt, giebt:

$$- \left(\frac{\partial U}{\partial v} + p \right) \frac{\frac{\partial p}{\partial \vartheta}}{\frac{\partial p}{\partial v}} = J.(c - \gamma) \quad (5)$$

oder:

$$- \frac{\partial U}{\partial v} = J.(c - \gamma) \cdot \frac{\frac{\partial p}{\partial v}}{\frac{\partial p}{\partial \vartheta}} + p \quad (5a)$$

Hiermit haben wir ebenfalls $\partial U/\partial v$ durch Größen von angebarerer physikalischer Bedeutung ausgedrückt. Indem wir die Gleichung (4) nach v , und (5a) nach ϑ differenziren, können wir U vollständig eliminiren, und bekommen:

$$J \frac{\partial \gamma}{\partial v} = - \frac{\partial p}{\partial \vartheta} - J \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left[(c - \gamma) \cdot \frac{\frac{\partial p}{\partial v}}{\frac{\partial p}{\partial \vartheta}} \right] \quad (6)$$

Das ist eine Differentialgleichung für die beiden spezifischen Wärmen und den Druck als Functionen von Temperatur und Volumen, welche ganz allgemein für alle Körper aus dem ersten Hauptsatze hervorgeht, unter der alleinigen Einschränkung, daß äußere Arbeit nur gegen den überall gleichen, auf der Oberfläche normalen Druck p geleistet wird. Eine andere Form dieser Gleichung erhalten wir noch, wenn wir den räumlichen thermischen Ausdehnungscoefficienten α der Substanz einführen. Nach dessen Definition ist für eine Volumzunahme durch bloße Erwärmung:

$$dv = v \cdot \alpha \cdot d\vartheta^1)$$

während also gleichzeitig der Druck constant, oder $dp = 0$, oder was dasselbe sagt:

$$dv = - \frac{\frac{\partial p}{\partial \vartheta}}{\frac{\partial p}{\partial v}} d\vartheta$$

Hieraus ergibt sich daher:

$$\frac{\frac{\partial p}{\partial \vartheta}}{\frac{\partial p}{\partial v}} = - \alpha v$$

also an Stelle von (5) bezw. (5a):

$$- \frac{\partial U}{\partial v} = - J \frac{c - \gamma}{\alpha v} + p$$

und an Stelle von (6):

$$J \frac{\partial \gamma}{\partial v} = - \frac{\partial p}{\partial \vartheta} + J \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{c - \gamma}{\alpha v} \right) \quad (6a)$$

oder, da ja v die andere unabhängige Variable neben ϑ ist:

$$J \frac{\partial \gamma}{\partial v} = - \frac{\partial p}{\partial \vartheta} + \frac{J}{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{c - \gamma}{\alpha} \right) \quad (6b)$$

¹⁾ Das so definirte α ist nicht identisch mit dem gewöhnlichen Ausdehnungscoefficienten der Experimentalphysik. Letzterer ist z. B. für Gase definirt durch die Gleichung

$$v = v_0 [1 + \alpha (\vartheta - \vartheta_0)]$$

wo $\vartheta_0 = 0^\circ$ Celsius = 273, woraus $dv = v_0 \alpha d\vartheta$ folgen würde, und α von der Temperatur unabhängig wäre. Dem oben im Text definirten α entspricht aber für ein Gas die aus (9) für constanten Druck hervorgehende Gleichung $dv = v d\vartheta/\vartheta$, woraus für ein Gas das im Text definirte $\alpha = 1/\vartheta$ folgt.

§ 47. Anwendung auf die vollkommenen Gase.

Wir wollen nun die gefundenen Gleichungen anwenden auf die Theorie der Gase. Dabei gehen wir aus von einem alten Versuche, der schon von GAY-LUSSAC angestellt war über Temperaturänderung bei Ausdehnung. Er hatte gefunden, dafs, wenn ein Gas aus einem Behälter, in welchem es vorher eingesperrt war, überströmt in einen zweiten, vorher luftleer gemachten, bis zur gleichmäfsigen Vertheilung in beiden, dafs es sich dann bei seiner Ausdehnung nicht abkühlt. Die Bedingungen des Versuches waren nicht günstig für sichere Beobachtung; er ist aber wiederholt worden von JOULE in grossem Mafsstabe. Er stellte in ein mit Röhrenvorrichtung versehenes Wasserbad zwei gleichartige grofse kupferne Ballons, welche durch eine Röhre mit Hahn verbunden waren, und auf welche ausserdem Pumpen aufgeschraubt werden konnten, vermittelt deren die Luft in dem einen Ballon stark verdichtet, aus dem anderen fast völlig entfernt wurde. Liefs JOULE nun durch Oeffnen des Hahnes die comprimirte Luft überströmen, so zeigte sich in der That derselbe Erfolg, dafs nämlich das Wasser des calorimetrischen Bades keine Temperaturänderung anzeigte. In anderen Fällen der Ausdehnung eines Gases, bei welchem es sich abkühlt, schiebt es einen Gegen- druck, z. B. beim Ausströmen in die freie Atmosphäre, den der letzteren zurück. Hier aber ist der wesentliche Unterschied der, dafs beim Uebertritt in einen luftleeren Raum eine solche Arbeit nicht geleistet wird. Auch lebendige Kraft wird nicht producirt. Zwar wird das Gas im ersten Moment mit grofser Geschwindigkeit in den leeren Raum hineinstürzen, mit einer Geschwindigkeit, welche nach TORRICELLI'S Theorem zu rund 400 m pro Secunde berechnet werden kann.

Denn für diese Geschwindigkeit ist gleichgültig, wie wir uns den Druck entstanden denken. Wir werden also auch dieselbe Geschwindigkeit finden für den unter dem Druck des entsprechenden Gewichtes geschehenden Ausflufs aus einer Oeffnung am Boden eines Gefäfses. Betrachten wir deshalb ein solches angefüllt mit derselben (gasförmigen) Flüssigkeit, welche auch bei JOULE'S bzw. GAY-LUSSAC'S Versuch strömt, also mit atmosphärischer Luft von überall derselben Dichtigkeit wie in dem einen der Ballons. Diese Flüssigkeit denken wir uns für die folgende Ueberlegung von ihrem Expansionsbestreben befreit; aber sie übe durch ihr eigenes Gewicht auf den Boden des Gefäfses denselben Druck aus wie die comprimirte Luft in dem Ballon durch ihr Expansionsbestreben. Dazu mufs der Drucksäule eine bestimmte Höhe ertheilt werden. Welchen Anfangsdruck wir in dem Ballon annehmen, ist offenbar für diese Höhe gleichgültig, da sie mit der n -fachen Dichtigkeit angefüllt auch den n -fachen Druck repräsentirt. Nehmen wir also den Druck einer Atmosphäre in dem

Ballon an, so haben wir jene Säule mit Luft von überall derselben Dichtigkeit so hoch zu nehmen, daß sie durch ihr Gewicht den Druck einer Atmosphäre ausübt. Eine solche Säule wäre 10,3 m hoch, wenn sie aus Wasser bestände; die Luftsäule ist also $10,3 \times 773 =$ nahe 8000 m hoch, da die Dichtigkeit der Luft $= 1/773$. Nach TORRICELLI'S Theorem ist die Ausflugs geschwindigkeit aus einer Bodenöffnung gleich der Endgeschwindigkeit für den freien Fall aus der Höhe der Drucksäule. Die aus einer Fallhöhe von 8000 m hervorgehende Geschwindigkeit wäre rund 400 m pro Secunde.

Mit dieser großen Geschwindigkeit würde auch die Luft im ersten Moment in den evacuirten Ballon stürzen,¹⁾ in welchen in Folge dessen zuerst mehr als die Hälfte der gesammten Luftmenge hineingehen wird. Dann wird Rückströmung eintreten und noch mehrfaches Hin- und Herschwanke zwischen beiden Ballons, welches aber durch die Reibung in dem engen Verbindungs canal bald aufhört. So wird zwar anfänglich lebendige Kraft erzeugt und also auch Temperatureniedrigung des Gases eintreten, diese aber wieder aufgehoben durch die Zurückverwandlung der lebendigen Kraft in Wärme. JOULE'S Versuch zeigte in der That, daß keine Temperaturänderung stattfand und keine Wärme in das Gas eintrat; es war also $dQ = 0$ und $d\vartheta = 0$; auch war der Gegendruck $p = 0$; die Volumenänderung dv war aber keineswegs gleich Null. Wenden wir also die Gleichung (3) auf diese Zustandsänderung eines Gases an, so verschwinden in ihr alle Glieder mit Ausnahme des $\frac{\partial U}{\partial v} dv$; auch dieses muß also gleich Null sein; da aber $dv \geq 0$, folgt, daß für vollkommene Gase:

$$\frac{\partial U}{\partial v} = 0 \quad (7)$$

Zwar hat eine genauere Untersuchung nach einer anderen Methode, welche durch JOULE in Gemeinschaft mit Sir WILLIAM THOMSON, dem jetzigen Lord KELVIN ausgeführt wurde, ergeben, daß das obige Resultat nicht vollkommen genau zutrifft, sondern daß kleine Temperaturänderungen eintreten. Aber diese sind doch nur sehr klein und für ein „ideales“ Gas, von welchem wir auch annehmen, daß es dem MARIOTTE'schen und dem GAY-LUSSAC'schen Gesetze vollkommen folge, kann auch diese Abweichung, auf die wir später noch einmal zurückkommen wollen, vernachlässigt werden. Daß bei einer bloßen Volumvergrößerung, ohne Leistung äußerer Arbeit, keine

¹⁾ Bei dieser Berechnung ist die Dichtigkeit der Luft auch während des Ausströmens als constant behandelt, während sie thatsächlich abnimmt, wodurch die Ausflugs geschwindigkeit sich noch größer ergibt. A. d. H.

Aenderung der inneren Energie U stattfindet, entspricht auch der Vorstellung, dass im gasförmigen Zustande die Molekeln zu weit von einander entfernt sind, als dass die Kräfte, mit denen sie auf einander wirken, noch eine merkliche Gröfse hätten. Werden ihre Abstände noch weiter vergrößert, so braucht in Folge dessen keine Arbeit mehr gegen die Molekularkräfte geleistet zu werden.

Vermöge (7) erhalten wir jetzt aus (5) für Gase die neue Gleichung:

$$p = -J.(c - \gamma) \frac{\frac{\partial p}{\partial v}}{\frac{\partial \vartheta}} \quad (8)$$

Nun war die Zustandsgleichung eines idealen Gases:

$$\frac{pv}{\vartheta} = R \quad (9)$$

woraus:

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{R\vartheta}{v^2}; \quad \frac{\partial p}{\partial \vartheta} = \frac{R}{v}$$

also nach (8):

$$p = J.(c - \gamma) \cdot \frac{\vartheta}{v} \quad (10)$$

wonach in Verbindung mit (9):

$$R = J.(c - \gamma) \quad (11)$$

[Diese Gleichung würde man auch aus (6b), (9), dem in den jetzt folgenden Zeilen abgeleiteten Resultate $\frac{\partial \gamma}{\partial v} = 0$, und der Anmerkung auf Seite 182 finden.]

Von dieser Gleichung werden wir noch eine wichtige Anwendung machen; müssen uns jedoch zuvor über die Ermittlung der Werthe von c und γ Rechenschaft geben.

Im Allgemeinen sind c und γ Functionen des Zustandes. Für Gase aber folgt zunächst aus (7), dass U nur von ϑ abhängt, und da allgemein nach (4):

$$J \cdot \gamma = \frac{\partial U}{\partial \vartheta}$$

so folgt, dass auch γ nur Function von ϑ , nicht aber von v sein kann. Da in Gleichung (11) auch R von ϑ und v unabhängig ist, gilt für c dasselbe wie für γ ; und es folgt aus (11) auch weiter, dass, wenn auch c und γ einzeln genommen noch von der Temperatur abhängen könnten, ihre Differenz doch von dieser unabhängig ist.

Durch umfassende Versuchsreihen hat REGNAULT für Luft, Wasserstoff und für andere Gase die spezifische Wärme c bei constantem Druck bestimmt. Das Gas wurde bei seinen Messungen in langsamem Strome hindurchgesogen durch ein erstes Schlangenrohr in einem Warmwasserbade von bekannter Temperatur; dann durch ein zweites Schlangenrohr in kaltem Bad, an welches das Gas die aufgenommene Wärmemenge zum Theil abgab. Aus der Erwärmung des letzteren Calorimeters, der Abkühlung des Gases und dessen hindurchgesogener Menge läßt sich dann seine spezifische Wärme berechnen. Und zwar ist während des Hindurchstreichens des Gases keineswegs sein Volumen constant, da es bei der Abkühlung sich frei zusammenziehen kann; wohl aber ist der Druck sehr nahe constant, da schon eine ganz geringe Druckdifferenz den langsamen Gasstrom zu unterhalten im Stande ist. Den bei einem Versuche an allen Stellen nahe gleichen Druck wählte REGNAULT aber bei verschiedenen Versuchen verschieden; er variierte ihn von 0 bis 12 Atmosphären; damit variierte er also auch das Volumen und fand das Resultat der Theorie bestätigt, daß c vom Volumen unabhängig sei. Er variierte aber auch die Temperaturen zwischen -30° und $+200^{\circ}$, und fand, daß [nicht nur $(c - \gamma)$, sondern auch einzeln genommen:] c von der Temperatur unabhängig sei, so daß also für jedes vollkommene Gas c [und damit nach (11) auch γ] einen von v und ϑ nicht abhängigen specifischen Werth hat. — Diese Constanz der specifischen Wärmen gilt übrigens auch wieder streng nur für ein „ideales“ Gas, und es treten Abweichungen von ihr im gleichen geringen Grade auf, wie von dem BOYLE-MARIOTTE'schen und dem GAY-LUSSAC'schen Gesetz.

Die direkte Bestimmung der specifischen Wärmen γ bei constantem Volumen würde experimentell nicht sicher ausführbar sein. Dies ist aber der Fall für das Verhältniß der beiden specifischen Wärmen, wie wir im Folgenden sehen werden.

§ 48. Adiabatische Zustandsänderungen eines vollkommenen Gases; Verhältniß der beiden specifischen Wärmen.

Unter Beachtung von (4) tritt ganz allgemein an Stelle der Gleichung (3) die folgende:

$$J \cdot dQ = J \cdot \gamma \cdot d\vartheta + \left(\frac{\partial U}{\partial v} + p \right) dv \quad (12)$$

und für vollkommene Gase, wegen $\partial U / \partial v = 0$:

$$J \cdot dQ = J \cdot \gamma \cdot d\vartheta + p \cdot dv \quad (13)$$

oder endlich auch, wegen $p = R\vartheta/v$:

$$J \cdot dQ = J \cdot \gamma \cdot d\vartheta + \frac{R\vartheta}{v} dv \quad (13a)$$

oder auch nach (11):

$$dQ = \gamma \cdot d\vartheta + (c - \gamma) \cdot \vartheta \cdot \frac{dv}{v} \quad (13b)$$

Diese Gleichung wollen wir nun anwenden auf die sogenannten adiabatischen Zustandsänderungen eines Gases; das sind solche Prozesse, bei denen Wärmezufuhr und -abfluß verhindert werden, also $dQ = 0$ erhalten wird, etwa dadurch, daß man das Gas einschließt in eine für Wärme undurchlässige, adiabatische Hülle. Die bei Ausdehnung eintretende Abkühlung und die bei Compression eintretende Erwärmung bleiben bestehen; die Beziehung zwischen Volumen- und Temperaturänderung erhalten wir aus (13b), indem wir $dQ = 0$ setzen:

$$0 = \gamma \cdot \frac{d\vartheta}{\vartheta} + (c - \gamma) \cdot \frac{dv}{v} \quad (14)$$

oder:

$$0 = \gamma \cdot d \log \vartheta + (c - \gamma) \cdot d \log v \quad (14a)$$

Vorausgesetzt, daß c und γ als constant anzusehen sind, können wir diese Gleichung integrieren, und zwar soll dies geschehen von zwei zusammengehörigen Werthen ϑ_0 und v_0 , welche bei einem bestimmten Normalzustande des Gases eintreten, als unterer Grenze anfangend bis zu den zusammengehörigen Werthen ϑ und v als oberer Grenze. Dann bekommen wir:

$$\gamma \cdot \log \left(\frac{\vartheta}{\vartheta_0} \right) = - (c - \gamma) \cdot \log \left(\frac{v}{v_0} \right) \quad (15)$$

oder:

$$\left(\frac{\vartheta}{\vartheta_0} \right)^\gamma = \left(\frac{v_0}{v} \right)^{c - \gamma} \quad (15a)$$

Neben dieser Gleichung gilt nun wie immer die Zustandsgleichung (9), aus welcher folgt:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{\vartheta}{\vartheta_0} \cdot \frac{v_0}{v}$$

Für ϑ/ϑ_0 seinen Werth aus (15a) eingesetzt, giebt:

$$\frac{p}{p_0} = \left(\frac{v_0}{v} \right)^{c/\gamma} \quad (15b)$$

Die Gleichungen (15a) und (15b) lassen sich zu folgender Doppelgleichung combiniren:

$$\left(\frac{p}{p_0} \right)^{1/c} = \left(\frac{\vartheta}{\vartheta_0} \right)^{\frac{1}{c - \gamma}} = \left(\frac{v_0}{v} \right)^{1/\gamma} \quad (16)$$

welche Form sich dem Gedächtnifs besonders leicht einprägt: das Verhältnifs der Drucke ist erhoben zu einer Potenz, welche das Reciproke der specifischen Wärme bei constantem Druck ist; das (selbstverständlich) umgekehrte Verhältnifs der Volumina zu einer Potenz gleich dem Reciproken der specifischen Wärme bei constantem Volumen; der Exponent des Verhältnisses der Temperaturen, welcher im Nenner die Differenz der beiden specifischen Wärmen enthält, bildet gewissermassen den Uebergang. Die Doppelgleichung giebt an, in welcher Beziehung die drei zusammengehörigen Werthe p, ϑ, v für irgend einen Zustand des Gases stehen zu den drei Werthen p_0, ϑ_0, v_0 für einen bestimmten Anfangszustand, wenn jener aus diesem durch eine adiabatische Aenderung hervorgeht.

Die Anwendung der Gleichung (16) auf bestimmte Versuche wird uns den Weg zeigen, auf dem wir γ aus c berechnen können.¹⁾

Wir wollen ein Gas in einem Ballon bis auf einen Druck p_0 , der an einem Manometer in Atmosphären abgelesen werden kann, comprimiren; dann den Ballon durch Schliessen eines Hahnes absperrern und abwarten, bis die Temperatur des Gases constant (= ϑ_0) geworden ist. Dann werde der Hahn plötzlich geöffnet, so das sich der Druck mit dem äufseren ausgleicht und auf $p = 1$ Atmosphäre sinkt. Die Temperatur fällt dabei auf einen niedrigeren Werth ϑ , der durch ein „Thermometer“ bestimmt werde. Der Versuch kann so eingerichtet werden, das kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet; dann giebt der erste Theil der Doppelgleichung (16):

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{c-\gamma}{c}} = \frac{\vartheta}{\vartheta_0}$$

Wenn wir für das Verhältnifs der beiden specifischen Wärmen den Buchstaben κ einführen:

$$\frac{c}{\gamma} = \kappa$$

lautet die adiabatische Gleichung:

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)^{1-\frac{1}{\kappa}} = \frac{\vartheta}{\vartheta_0}$$

¹⁾ Trotz dieses am Schlusse einer Vorlesung gemachten Hinweises begann HELMHOLTZ im Sommersemester 1893 laut Stenogramm die nächste Vorlesung sogleich mit der Ableitung des zweiten Hauptsatzes. Herausgeber mußte daher den Rest dieses Paragraphen und den nächsten nach Andeutungen in H.' Notizbuche und nach der im Vorwort erwähnten Niederschrift der „theoretischen Physik“ aus dem Winter 1882/83 ausarbeiten.

Bei einem Versuch der vorbeschriebenen Art sind in dieser Gleichung alle Größen bekannt bis auf κ ; dieses kann also daraus berechnet werden. Die ältesten Messungen der adiabatischen Abkühlung rühren her von CLEMENT und DESORMES; weit vollkommene von RÖNTGEN ergaben $\kappa = 1,405$ für atmosphärische Luft. Ganz nahe denselben Werth hat man für Sauerstoff O_2 , Stickstoff N_2 , Wasserstoff H_2 , Stickoxyd NO , Kohlenoxyd CO und Chlorwasserstoff HCl gefunden.¹⁾ In der kinetischen Gastheorie werden wir auf diesen merkwürdigen Umstand zurückkommen.²⁾

Nachdem man den Werth von κ ermittelt hat, kann man die Temperaturänderung berechnen, welche einer bestimmten adiabatischen Volumenänderung entspricht. Wie hoch die Erwärmungen bei Compression sein können, beweisen experimentell die Versuche mit dem „pneumatischen Feuerzeug“. Aus (16) folgt:

$$\frac{\vartheta}{\vartheta_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\kappa - 1}$$

Das Verhältniß der (absoluten) Temperaturen ist also nur von der verhältnißmäßigen Compression abhängig. Nehmen wir ϑ_0 als die Ausgangstemperatur des Versuches, und sei diese 0° Celsius, also $\vartheta_0 = 273$; nehmen wir ferner Compressionen auf die Hälfte, ein Viertel, ein Zehntel des ursprünglichen Volumens v_0 an, so ist also (v_0/v) gleich 2, 4, 10 zu setzen, und die Ausrechnung ergibt folgende Tabelle:³⁾

$\frac{v_0}{v}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{10}$
$\frac{\vartheta}{273}$	1,329	1,765	2,570
ϑ	363	482	702
Celsius-Scale	90°	209°	429°

¹⁾ Die sehr sorgfältigen Versuche von LUMMER und PRINGSHEIM ergaben für κ Werthe zwischen (abgekürzt) 1,40 und 1,41. A. d. H.

²⁾ Die adiabatische Abkühlung beim Ausströmen comprimierter Gase ist übrigens auch technisch zur Kälteerzeugung benutzt worden bei den sogenannten Luftexpansionsmaschinen, 1845 von GORRIE in New-Orleans, von W. SIEMENS, KIRK, P. GIFFHARD, BEHREND, F. WINDHAUSEN 1869; jetzt vorzugsweise nach T. B. LIGHFOOT'S Patent. Siehe G. BEHREND, Eis- und Kälteerzeugungsmaschinen, Halle a. S. bei Knapp, 4. Aufl. 1900. Dies werde hier erwähnt wegen des principiellen Unterschiedes von den LINDE'schen Eismaschinen, die auf dem JOULE-THOMSON-Effect beruhen, der in der kinetischen Gastheorie besprochen wird. A. d. H.

³⁾ Siehe CLAUDIUS, Mechan. Wärmetheorie 1876, Bd. 1, p. 66.

Bei den Schallwellen in Gasen folgen wechselnd Verdichtung und Verdünnung an einer Stelle so schnell auf einander (selbst bei den tiefsten Tönen noch etwa in 60maligem Wechsel pro Secunde), daß kein Temperatúrausgleich mit der Nachbarschaft stattfinden kann; für jedes sehr kleine Elementarvolumen gilt dann auch wieder die adiabatische Beziehung zwischen Druck, Temperatur und Volumen. Das ist, wie wir sogleich sehen werden, von wesentlicher Bedeutung für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Schallwellen. Wir wollen von diesen annehmen, daß sie sogenannte ebene Wellen seien, d. h. daß alle Theilchen, die sich in je einer auf der Fortpflanzungsrichtung senkrecht stehenden Ebene befinden, gleichzeitig dieselbe Schwingungsphase besitzen. Wird die Richtung des Fortschreitens zur x -Axe gewählt, so wird also Geschwindigkeit der Theilchen, Dichtigkeit ϵ , Druck u. s. w. aufser von der Zeit nur von x abhängig, nicht aber von y und z . Die Hydrodynamik liefert uns für unseren Fall zwei Gleichungen. Die erste sagt aus, daß die in einem parallelepipedischen Volumenelement $dx dy dz$ enthaltene Masse in Bewegung gesetzt wird durch die auf seine Grenzflächen von der Umgebung ausgeübten Drucke. Die Drucke auf das zur y -Axe senkrechte Flächenpaar sind gleich und entgegengesetzt, ebenso die auf das zur z -Axe senkrechte Flächenpaar; diese

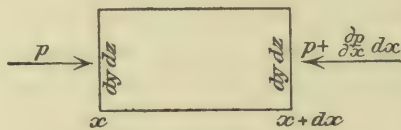


Fig. 26.

heben sich also auf. Aber der Druck auf die zur x -Axe senkrechte Fläche mit der Abszisse x ist nicht gleich demjenigen auf die Fläche mit der Abszisse $x + dx$ (Figur 26). Wenn p der Druck pro Flächeneinheit bei x ist, ist bei $x + dx$ derselbe gleich:

$$p + \frac{\partial p}{\partial x} dx$$

Letzterer wirkt auf das Volumenelement nach der negativen x -Richtung hin; ersterer nach der positiven; beide wirken auf Flächen von der Größe $dy dz$; sie ergeben zusammen also eine Kraft:

$$p \cdot dy dz - \left(p + \frac{\partial p}{\partial x} dx \right) dy dz = - \frac{\partial p}{\partial x} dx dy dz$$

Diese Kraft ertheilt der im Volumenelement enthaltenen Masse $\varepsilon \cdot dx dy dz$ eine Beschleunigung $\frac{\partial u}{\partial t}$, wo u die x -Componente der Geschwindigkeit ist. Es ist also:

$$\varepsilon \frac{\partial u}{\partial t} = - \frac{\partial p}{\partial x}$$

Die Beschleunigung $\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)$ schwankt während der Oscillationen zwischen einem positiven und einem negativen kleinen Maximalwerthe hin und her, während ε um einen endlichen positiven Mittelwerth ε_0 herum kleine Schwankungen macht; in vorstehender Gleichung kann also, bei Vernachlässigung von $(\varepsilon - \varepsilon_0) \frac{\partial u}{\partial t}$, als einer sehr kleinen Gröfse höherer Ordnung, einfach $\varepsilon = \varepsilon_0$ gesetzt werden:

$$\varepsilon_0 \frac{\partial u}{\partial t} = - \frac{\partial p}{\partial x} \tag{17}$$

Die zweite Gleichung der Hydrodynamik ist die sogenannte Continuitätsgleichung. Durch die Fläche $dy dz$ mit der Abscisse x tritt in Folge der Bewegung der Flüssigkeit während des Zeitelementes dt die Menge (siehe Figur 27):

$$\varepsilon \cdot u dt \cdot dy dz$$

in das Innere des Volumenelementes ein. Eine analoge Menge tritt aus der anderen Fläche $dy dz$, deren Abscisse $x + dx$ ist, aus; aber für diese hat $\varepsilon \cdot u$ einen anderen Werth, und diese Menge wird daher:



Fig. 27.

$$\left(\varepsilon \cdot u + \frac{\partial \varepsilon u}{\partial x} dx\right) dt \cdot dy dz$$

Es tritt daher insgesamt mehr aus als ein:

$$\frac{\partial \varepsilon u}{\partial x} dx dy dz \cdot dt$$

Dies ist gleich der Verminderung des Masseninhaltes von $dx dy dz$, oder gleich $-\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \cdot dt \cdot dx dy dz$. Beide Ausdrücke gleichgesetzt ergibt daher:

$$\frac{\partial(\varepsilon u)}{\partial x} = - \frac{\partial \varepsilon}{\partial t}$$

In dem Product $\varepsilon \cdot u$ verändert u von halber zu halber Wellenlänge wieder seinen Werth zwischen einem positiven und einem negativen kleinen Maximum; ε schwankt nur wenig um den endlichen Werth ε_0 ; es kann also auf der linken Seite einfach $\varepsilon = \varepsilon_0$ gesetzt werden, und wir erhalten:

$$\varepsilon_0 \frac{\partial u}{\partial x} = - \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \quad (18)$$

In (17) müssen wir uns weiter p als Function von ε eingeführt denken: die Art der Function hängt von der Natur der betrachteten tropfbaren oder gasförmigen Flüssigkeit ab. Es ist dann zu setzen:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{dp}{d\varepsilon} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial x}$$

Auch hierin verändern $\frac{\partial p}{\partial x}$ und $\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}$ von halben zu halben Wellenlängen ihre Werthe zwischen einem kleinen positiven und negativen Maximum, während $\left(\frac{dp}{d\varepsilon}\right)$ seinen endlichen Werth nur wenig ändert gegenüber demjenigen für $\varepsilon = \varepsilon_0$; $\frac{dp}{d\varepsilon}$ ist also als constant zu betrachten. Bei seiner Einführung wird aus (17):

$$\varepsilon_0 \frac{\partial u}{\partial t} = - \frac{dp}{d\varepsilon} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial x}$$

Diese Gleichung nach x , (18) nach t differenzirt und beide Gleichungen von einander subtrahirt, giebt:

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial t^2} = \frac{dp}{d\varepsilon} \cdot \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}$$

$dp/d\varepsilon$ ist nothwendig positiv; wir können daher schreiben:

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial t^2} = a^2 \cdot \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2} \quad (19)$$

wo:

$$a^2 = \frac{dp}{d\varepsilon} \quad (20)$$

Irgend eine Function des Argumentes $\zeta = x + at$ ist eine Lösung von (19). Denn setze ich

$$\varepsilon = f(\zeta)$$

so wird:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} &= \frac{d\varepsilon}{d\zeta} \cdot \frac{\partial \zeta}{\partial t} = a \cdot \frac{d\varepsilon}{d\zeta} \\ \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial t^2} &= a \frac{d^2 \varepsilon}{d\zeta^2} \cdot \frac{\partial \zeta}{\partial t} = a^2 \frac{d^2 \varepsilon}{d\zeta^2} \end{aligned}$$

andererseits:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} = \frac{d\varepsilon}{d\zeta} \cdot \frac{\partial \zeta}{\partial x} = \frac{d\varepsilon}{d\zeta}$$

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2} = \frac{d^2 \varepsilon}{d\zeta^2} \cdot \frac{\partial \zeta}{\partial x} = \frac{d^2 \varepsilon}{d\zeta^2}$$

Also ist die Gleichung (19) durch irgend eine Function von $(x + at)$ erfüllt. Man sieht sogleich, daß sie auch durch eine solche von $(x - at)$ erfüllt wird. Da (19) homogen und linear ist, gilt das in § 11 entwickelte Princip der Superposition; wir haben also auch eine Lösung, wenn wir setzen:

$$\varepsilon = f(x - at) + g(x + at)$$

wo f und g zwei verschiedene willkürliche Functionen sind. Und zwar ist dieses, da es zwei solche Functionen enthält, das allgemeine Integral der partiellen Differentialgleichung (19).

Die Bedeutung solcher Functionen von $(x \pm at)$ haben wir schon in § 28 erkannt: die Functionswerthe, hier also die Werthe der Dichtigkeit ε , schreiten mit der Geschwindigkeit a in der positiven bezw. negativen x -Richtung fort. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Dichtigkeitsänderungen, oder von Schall, speciell auch, wenn die Dichtigkeitsänderungen periodisch erregt werden, von Schallwellen ist mithin nach (20):

$$a = \sqrt{\frac{dp}{d\varepsilon}} \tag{21}$$

Hiernach kann für eine Substanz, für die p als Function von ε bekannt ist, die Schallgeschwindigkeit berechnet werden. Bei der Anwendung auf atmosphärische Luft nahm NEWTON nach dem BOYLE-MARIOTTE'schen Gesetz Druck und Dichtigkeit als proportional an; er setzte also:

$$p = \varepsilon \times \text{Const.}$$

woraus:

$$dp = d\varepsilon \times \text{Const.}$$

$$\frac{dp}{p} = \frac{d\varepsilon}{\varepsilon}$$

und nach (21):

$$a = \sqrt{\frac{p}{\varepsilon}} \tag{22}$$

Für p und ε sind ein Paar zusammengehöriger Werthe zu nehmen; welche, müßte nach MARIOTTE's Gesetz gleichgültig sein, wenn noch die Temperatur gegeben ist, für die a berechnet werden soll. Nehmen

wir als solche 0° Celsius, und als Druck den einer Atmosphäre p_0 , so ist:

$$p_0 = 10330 \text{ kg pro Quadratmeter multiplicirt mit der Schwerebeschleunigung } g,$$

$$= 10330 \cdot 9,809 \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{sec}^2}$$

$$\varepsilon_0 = 1,293 \text{ kg pro Cubikmeter}$$

woraus nach (22) folgt:

$$a = 280 \text{ m pro Secunde.}$$

Alle zuverlässigen experimentellen Bestimmungen ergeben für die Schallgeschwindigkeit in Luft bei 0° Werthe zwischen 332 und 333 m in der Secunde; der nach (22) berechnete Werth ist also viel zu klein. Die Ursache dieser Abweichung wurde von LAPLACE erkannt: das MARIOTTE'sche Gesetz gilt nur bei constanter Temperatur. Bei der Schnelligkeit der Aufeinanderfolge von Verdichtung und Verdünnung bei den Schallschwingungen ist aber jede mit adiabatischer Erwärmung bezw. Abkühlung verbunden; der Zusammenhang zwischen p und ε ist also nicht derjenige bei constanter Temperatur, sondern der durch die adiabatische Beziehung (16) gegebene. In diese führen wir ε an Stelle von v ein. Es war v das Volumen der Masseneinheit; und für die Dichtigkeit folgt also allgemein $\varepsilon = \frac{1}{v}$ und

speciell auch $\varepsilon_0 = \frac{1}{v_0}$. Für adiabatische Zustandsänderungen wird also:

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

oder bei Einführung von $x = c/\gamma$:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{\varepsilon^x}{\varepsilon_0^x}$$

woraus:

$$\frac{dp}{p_0} = x \frac{\varepsilon^{x-1} d\varepsilon}{\varepsilon_0^x}$$

und durch Division der beiden letzten Gleichungen:

$$\frac{dp}{p} = x \frac{d\varepsilon}{\varepsilon}$$

also nach (21):

$$a = \sqrt{x \frac{p}{\varepsilon}} \quad (23)$$

Nach LAPLACE berechnen wir also einen $\sqrt{\kappa}$ mal größeren Werth als nach (22). Multipliciren wir den aus letzterer Gleichung berechneten Werth von 280 m pro Secunde mit $\sqrt{1,41}$, so erhalten wir

$$a = 332,5 \text{ m pro Secunde}$$

in ausgezeichneter Uebereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werthen.

Nachdem hierdurch die Richtigkeit der Auffassung der Schall-schwingungen als adiabatischer Vorgänge bestätigt ist, können wir umgekehrt für andere Gase auch aus der experimentell bestimmten Fortpflanzungsgeschwindigkeit a des Schalles das Verhältniß κ der beiden specifischen Wärmen berechnen nach der aus (23) folgenden Formel:

$$\kappa = a^2 \cdot \frac{\varepsilon}{p}$$

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles kann zwar nur bei Luft direct ermittelt werden; bei anderen Gasen aber indirect durch die Beobachtung der Staubfiguren in KUNDT'schen Röhren, deren Gasinhalt in stehende Schwingungen von bekannter Tonhöhe versetzt wird. Die Bestimmung von κ nach dieser adiabatischen Methode, z. B. durch KAYSER, hat ebenfalls für die auf Seite 189 erwähnten Gase Werthe nahe bei 1,41 ergeben.

§ 49. Anwendung zur Berechnung des mechanischen Wärme-äquivalentes und auf die atmosphärischen Verhältnisse.

Wir kehren jetzt zu unserer Gleichung (11) zurück, und schreiben sie:

$$R = J \cdot c \left(1 - \frac{1}{\kappa} \right) = J \cdot c \frac{\kappa - 1}{\kappa}$$

oder:

$$J = \frac{R}{c} \cdot \frac{\kappa}{\kappa - 1} \tag{24}$$

κ ist durch die angegebenen Methoden bestimmbar; c ist von REGNAULT in der auf Seite 186 beschriebenen Weise für eine Reihe von Gasen direct ermittelt worden. Nach (9) ist:

$$R = \frac{p_0 v_0}{\vartheta_0} = \frac{p_0}{\varepsilon_0 \vartheta_0}$$

wo $p_0 \varepsilon_0 \vartheta_0$ drei zusammengehörige Werthe für das betreffende Gas sind; also etwa $p_0 = 1$ Atmosphäre, $\vartheta_0 = 0^\circ$ Celsius und ε_0 die

Dichtigkeit des betreffenden Gases bei dem Druck p_0 und 0° Celsius. Für viele Gase können demnach die auf der rechten Seite von (24) stehenden Größen angegeben, und aus ihnen das mechanische Wärmeäquivalent berechnet werden.

Für atmosphärische Luft ist z. B. bei

$$p_0 = 1 \text{ Atm.} = 10330 \text{ kg pro Quadratmeter} \times g$$

und bei

$$\vartheta_0 = 0^\circ \text{ Celsius} = 273$$

$$\epsilon_0 = 1,293 \text{ kg pro Cubikmeter}$$

und also:

$$R = \frac{p_0}{\epsilon_0 \vartheta_0} = \frac{10330}{1,293 \cdot 273} \times g = 29,26 \times g^1)$$

Ferner $\alpha/(\alpha - 1) = 1,41/0,41$ und nach REGNAULT:

$$c = 0,2375$$

Bei Einsetzung dieser Werthe ergibt sich aus (24):

$$J = 423,8 \text{ Kilogramm-Meter} \times g$$

Im Princip haben wir hiermit die in der Anmerkung auf Seite 174 bereits erwähnte, von JULIUS ROBERT MAYER herrührende Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalentes (aber mit richtigen Zahlenwerthen) ausgeführt. Aus den entsprechenden Bestimmungen REGNAULT's für andere Gase berechnet sich in derselben Weise:

$$J = 423,5 \text{ bei Sauerstoff,}$$

$$423,1 \text{ bei Wasserstoff,}$$

$$429,1 \text{ bei Stickstoff,}$$

im Mittel also eine sehr gute Uebereinstimmung mit dem von JOULE aus der Reibung gefundenen Werthe.

¹⁾ Aus dem Werth der Gasconstante für ein beliebiges Gas:

$$R = \frac{p_0}{\epsilon_0 \vartheta_0}$$

und dem Zahlenwerth für Luft: $29,26 \times g$ folgt, wenn die Dichtigkeit ϵ_0 eines Gases die d -fache von Luft ist:

$$R = \frac{29,26}{d} \times g$$

Nach dem Gesetz von AVOGADRO ist $d = M/M_l$, wo M das Molekulargewicht des betreffenden Gases, M_l das mittlere von Luft bedeutet. Da $M_l = 29$, folgt auch:

$$R = \frac{29,26 \cdot 29}{M} \cdot g = \frac{848,5}{M} \cdot g$$

Von besonderer Wichtigkeit sind auch die Anwendungen der mechanischen Wärmetheorie auf atmosphärische Verhältnisse.

Wir wollen ausgehen von der Frage, in welcher Weise die Dichtigkeit der atmosphärischen Luft mit wachsender Höhe über dem Erdboden abnimmt. Die Richtung vertical aufwärts sei die x -Richtung. Der Druck der Luft als einer schweren Flüssigkeit ist an jeder Stelle gleich dem Gewicht derjenigen ganzen höher befindlichen Luftsäule, welche zur horizontalen Basis die Flächeneinheit hat. An zwei Stellen mit den Höhen x und $x + dx$ ist der Druck p an ersterer größer als derjenige $\left(p + \frac{dp}{dx} \cdot dx\right)$ an letzterer, und zwar ist er größer um das Gewicht $\epsilon \cdot dx \cdot g$ des Cylinders von der Höhe dx und der Flächeneinheit als Basis. Es folgt also:

$$p - \left(p + \frac{dp}{dx} \cdot dx\right) = \epsilon \cdot dx \cdot g$$

$$\frac{dp}{dx} = -g \cdot \epsilon \tag{25}$$

Zunächst werde angenommen, der Zusammenhang zwischen p und ϵ sei durch das MARIOTTE'sche Gesetz gegeben:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$$

Das hieraus folgende ϵ setzen wir in (25) ein; dann wird:

$$\frac{dp}{dx} = -\frac{\epsilon_0}{p_0} \cdot g \cdot p$$

und durch Integration von $x = 0$ von der Erdoberfläche, wo $p = p_0$ sei, bis zu einer variablen Höhe x , für die der Druck gleich p ist:

$$\log p - \log p_0 = -\frac{\epsilon_0}{p_0} \cdot g \cdot x \tag{26}$$

Dies wäre eine Formel, die unter ideal-einfachen Verhältnissen einer barometrischen Messung der Höhe x zu Grunde gelegt werden könnte. Aus ihr folgt weiter:

$$p = p_0 \cdot e^{-g \frac{\epsilon_0}{p_0} \cdot x}$$

p nimmt mit wachsender Höhe x ab wie eine Exponentialfunction und wird erst für $x = \infty$ zu Null werden. Es würde sich hiernach also eine Atmosphäre von unendlicher Höhe ergeben.

In Wirklichkeit herrscht jedoch in der Atmosphäre nicht überall dieselbe Temperatur, wie man bei Anwendung des MARIOTTE'schen Gesetzes stillschweigend annimmt. In welcher Weise ist aber nun die Temperatur der Luft und damit ihre Dichtigkeit von der Höhe abhängig?

Die Erwärmung der Atmosphäre geschieht hauptsächlich von dem die Sonnenstrahlen absorbirenden Erdboden her; in Folge dessen sind die tieferen Schichten der Atmosphäre wärmer als die höheren. Jene können dabei doch, da sie unter höherem Druck stehen, schwerer sein als diese, so daß trotz der höheren Temperatur der unteren Schichten stabiles Gleichgewicht vorhanden sein kann. Es kann aber auch ausnahmsweise die Erwärmung und Verdünnung der unteren Luftschichten so hoch sein, daß der Zustand labil wird und ein völliger Umsturz der höheren und tieferen Schichten erfolgt, sobald an einer Stelle ein auf- oder absteigender Luftstrom dazu Veranlassung giebt. Zwischen dem stabilen und labilen Gleichgewicht giebt es einen Zustand indifferenten Gleichgewichtes, dessen Bedingungen zuerst von Sir WILLIAM THOMSON erkannt wurden.

Grundlage ist dabei die Ueberlegung, daß Luft in einem aufsteigenden Strome, indem sie unter geringeren Druck gelangt, sich ausdehnt und — wenn von der Wärmeleitung abgesehen wird — sich also abkühlt; und daß umgekehrt sinkende Luft, indem sie zusammengedrückt wird, sich erwärmt. Wenn nun ein Luftquantum, durch irgend einen Anstoß aufsteigend, in der höheren Schicht mit einer Temperatur anlangt, welche diejenige der dort bereits befindlichen Luft übersteigt, so erfährt es einen weiteren Auftrieb und steigt beschleunigt noch höher: das Gleichgewicht ist labil. Findet dagegen das aufsteigende Luftquantum in der höheren Schicht Luft vor von höherer Temperatur, als es selbst annimmt, so wird es wieder herabgedrückt: das Gleichgewicht ist stabil. Letzteres ist also immer der Fall, wenn die untere Schicht, auf denselben Druck gebracht wie die obere, kälter sein würde als diese, und umgekehrt. — Indifferentes Gleichgewicht ist schließlicb vorhanden, wenn ein auf- oder absteigendes Luftquantum sich adiabatisch abkühlend bezw. erwärmend in der veränderten Höhe Luftschichten von gerade derjenigen Temperatur vorfindet, welche es selbst annimmt. Sobald in der Atmosphäre auf- und absteigende Ströme vorhanden sind — und an der einen oder anderen Stelle sind immer welche vorhanden —, muß sich diese Temperaturvertheilung, „das convective Gleichgewicht“ ausbilden; es wird durch verticale Strömungen nicht nur nicht gestört, sondern aufrecht erhalten.

Die Temperatur ist in diesem Zustande dieselbe Function der Höhe, wie diejenige einer vom Erdboden an aufsteigenden Luftmenge, welche sich adiabatisch ausdehnt. Von Wärmeaustausch durch Leitung wird dabei also abgesehen und kann mit Recht abgesehen werden, wenn es sich um sehr ausgedehnte Luftmassen handelt, die als Ganzes nicht allzu langsam auf- und niedersteigen, wie es in Wirklichkeit meist der Fall ist. Wir haben dann, wie bei der Ableitung von (23):

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left(\frac{p}{p_0} \right)^{1/\kappa}$$

Dies in (25) eingeführt giebt:

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dx} &= -g \cdot \varepsilon_0 \cdot p_0^{-1/\kappa} \cdot p^{1/\kappa} \\ p^{-1/\kappa} \cdot dp &= -g \cdot \varepsilon_0 \cdot p_0^{-1/\kappa} \cdot dx \end{aligned}$$

und zwischen $x = 0$ bzw. $p = p_0$ und x bzw. p integrirt:

$$\frac{\kappa}{\kappa - 1} \cdot \left(p^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - p_0^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right) = -g \cdot \varepsilon_0 \cdot p_0^{-1/\kappa} \cdot x \quad (27)$$

Diese Formel wäre statt der aus der Anwendung des MARIOTTE'schen Gesetzes folgenden (26) einer barometrischen Höhenmessung zu Grunde zu legen, wenn die Verhältnisse in der Atmosphäre wirklich dem convectiven Gleichgewicht entsprechen.

Wenn der Druck mit wachsender Höhe in der durch (27) gegebenen Weise abnimmt, wird er schon für einen endlichen Werth von x , den wir h nennen wollen, gleich Null. Für denselben folgt bei $p = 0$:

$$\begin{aligned} h \cdot g \varepsilon_0 p_0^{-1/\kappa} &= \frac{\kappa}{\kappa - 1} \cdot p_0^{1-1/\kappa} \\ h &= \frac{\kappa}{\kappa - 1} \cdot \frac{p_0}{g \cdot \varepsilon_0} \end{aligned}$$

Setzen wir die schon wiederholt benutzten Zahlenwerthe für atmosphärische Luft ein, so erhalten wir:

$$h = 27500 \text{ m}$$

Diese Höhe würde sich daraus als Grenze der Atmosphäre ergeben. Aus der adiabatischen Beziehung folgt für $p = 0$ auch $\vartheta = 0$; an der Grenze der Atmosphäre herrscht also die Temperatur des absoluten Nullpunktes.

In Wirklichkeit bewirken verschiedene Ursachen, daß in der Atmosphäre die Temperatur und damit auch der Druck mit wachsender Höhe langsamer abnehmen, als der Gleichung (27) entspricht. Das sind die Wärmeleitung von den niederen zu den höheren Schichten, die Absorption der Wärmestrahlung in der Atmosphäre und der Feuchtigkeitsgehalt der Luft, letzterer in einer Weise, die weiterhin noch näher besprochen werden soll. In Folge dessen muß sich auch eine gröfsere Höhe für die Atmosphäre ergeben, als der zuvor berechnete Werth. Aus dem Aufleuchten der Meteore, aus den astronomischen Beobachtungen über die atmosphärische Strahlenbrechung, über das Nordlicht und aus den Dämmerungserscheinungen werden in der That Werthe für die Höhe der Atmosphäre berechnet, die vielmal gröfsere sind, als der obige.¹⁾

Wir wollen nun auch berechnen, in welcher Weise beim Zustande des convectiven Gleichgewichtes die Temperatur mit wachsender Höhe abnimmt. Die Gleichung (27) für die Druckabnahme schreiben wir:

$$\frac{\kappa}{\kappa - 1} \left[\left(\frac{p}{p_0} \right)^{1-1/\kappa} - 1 \right] = -g \frac{\varepsilon_0}{p_0} x$$

Wie auf Seite 188, letzte Gleichung, ist:

$$\left(\frac{p}{p_0} \right)^{1-1/\kappa} = \frac{\vartheta}{\vartheta_0}$$

und es wird daher:

$$\vartheta = \vartheta_0 - \vartheta_0 \frac{\kappa - 1}{\kappa} g \cdot \frac{\varepsilon_0}{p_0} \cdot x$$

Nun ist:

$$\frac{p_0}{\varepsilon_0 \vartheta_0} = R = J \cdot (c - \gamma)$$

$$\frac{\kappa - 1}{\kappa} = \frac{c - \gamma}{c}$$

und also:

$$\vartheta = \vartheta_0 - \frac{g}{J \cdot c} x \quad (28)$$

Zunächst geht hieraus hervor, daß die Temperaturabnahme ($\vartheta - \vartheta_0$) proportional ist der Höhe x . Man hat sonst auch wohl die Formel (26) für die barometrische Höhenmessung dadurch verbessert, daß man ohne Begründung die Annahme einführte, die Temperatur der Luft nehme proportional der Höhe ab, nur deshalb, weil diese Annahme

¹⁾ Siehe z. B. Meteorolog. Zeitschr. Jahrg. 1900, p. 565; Rapports, Congrès de Physique, Paris 1900, tome III, p. 452.

die denkbar einfachste war. Es stellt sich jetzt heraus, daß vom convectiven Gleichgewicht in der That gerade dieses Gesetz verlangt wird.

Die Größe des verticalen Temperaturgradienten läßt sich nach (28) berechnen. Durch Einsetzen der Zahlenwerthe $J = 424$ Kilogramm-Meter $\times g$ und $c = 0,2375$ folgt:

$$\frac{\vartheta - \vartheta_0}{x} = -0,0099 \text{ Celsiusgrad pro Meter}$$

Auf je 100 m Erhebung kommt also nahezu 1° Abkühlung der Luft.¹⁾ Dies ist also auch im Idealfalle die Abkühlung etwa eines an der einen Seite eines Gebirges in die Höhe steigenden Luftstromes und würde auch die Erwärmung eines, etwa an der anderen Seite absteigenden (vollkommen trockenen) Luftstromes sein.

Hierbei ist stillschweigend die Luft als völlig trocken angesehen, während ihr Feuchtigkeitsgehalt einen sehr bedeutenden Einfluss auf diese Verhältnisse erlangen kann. Wenn feuchte Luft in die Höhe steigt, wird durch die fortschreitende Abkühlung einmal der Thaupunkt erreicht, und es scheidet sich flüssiges Wasser in Nebelform aus. Dabei geht latente Wärme vom condensirten Antheile des Dampfes an die Luft über, und die Abkühlung beim Anstieg wird sehr bedeutend verzögert gegenüber dem aus (28) berechneten Temperaturgefälle. Wenn die Feuchtigkeit der untersten Schichten der Atmosphäre durch Verdunstung von Seen u. s. w. allmählich vermehrt wird, kann auch der Fall eintreten, daß ein ursprünglich stabiler oder indifferenter Zustand zu einem labilen wird, ohne daß die Temperaturen sich mit der Zeit zu ändern brauchen. Denn haben wir z. B. anfänglich den dem convectiven Gleichgewicht in trockener Luft entsprechenden verticalen Temperaturabfall und werden die Bodenschichten in Folge fortgesetzten Hineinverdampfens schliesslich gesättigt, wie es an heißen Sommertagen vorkommen kann, so wird in einem aus den Bodenschichten sich erhebenden Luftstrome Condensation eintreten; durch das Freiwerden von latenter Wärme wird die Temperatur der aufsteigenden Menge langsamer ab-

¹⁾ Ueber die in der freien Atmosphäre wirklich beobachteten Werthe siehe v. BEZOLD, Zur Thermodynamik der Atmosphäre, Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. d. Wiss. p. 363, 1900 nach den wissenschaftlichen Ballonfahrten von ASSMANN und BERSON. Ueber die Werthe für künstlich im Laboratorium erzeugte auf- und absteigende Luftströme siehe Sitz.-Ber. d. Physikal. Section der Naturforscher-Versammlung zu Aachen, erste Sitzung, 1900; Physikalische Zeitschrift Bd. II, p. 153, 1900. Marburger Rektoratsprogramm vom 19. October 1902. Ann. d. Phys. Bd. X, 1903.

nehmen als dem convectiven Gleichgewicht entspricht; sie kommt also in den höheren Schichten wärmer als die dort bereits vorhandene Luft an: das Gleichgewicht ist labil geworden, ohne daß die Temperaturvertheilung sich geändert hätte. — Mit der Theorie der verticalen Luftströmungen unter Berücksichtigung der Feuchtigkeit hat sich insbesondere REYE, seit 1872 Professor der Mathematik an der Universität Straßburg, beschäftigt.¹⁾

Zweites Kapitel.

Ableitung des zweiten Hauptsatzes.

§ 50. Reversible Prozesse. Graphische Darstellung von Processen. Carnot's Kreisproceß. Diagramm der Arbeit.

Der sogenannte zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie führt eine gewisse Beschränkung ein in Bezug auf die Möglichkeit, durch Wärme Arbeit zu gewinnen; eine Beschränkung, die speciell nur für diese Form des Arbeitsäquivalentes, welches wir in der Wärme haben, gültig ist, und sich nicht erstreckt auf Arbeitsäquivalente anderer Art. Der wesentliche Theil dieses Satzes, aber noch in unfertiger Form, wurde gefunden durch SADI CARNOT, Sohn des Kriegsministers der Revolution und Onkel des ermordeten Präsidenten der jetzigen Republik, der als Ingenieur-Officier sich mit der Theorie der Dampfmaschinen beschäftigte und sich die Bedingungen überlegte, unter welchen man möglichst vortheilhaft und sparsam Arbeit durch Wärme gewinnen könne. Dies kann man überhaupt immer nur dann, wenn zuerst irgend ein Körper auf eine höhere Temperatur gebracht wird, der dann sich auszudehnen strebt, wie bei Dampfmaschinen das Wasser im Kessel durch Heizen in Dampf von hohem Druck verwandelt wird. Lassen wir die erhitzten Körper ihr Ausdehnungsbestreben bethätigen, wobei sie sich abkühlen, so gewinnen wir Arbeit. Für diesen Gewinn ist es nun, wie CARNOT zunächst erkannte, stets unvortheilhaft, wenn die Wärme direct durch Leitung oder Strahlung aus dem er-

¹⁾ Vgl. auch HELMHOLTZ' Vortrag „Ueber Wirbelstürme und Gewitter“, gehalten in Hamburg im Jahre 1875. Hierher gehört auch seine Theorie des Föhns; siehe z. B. SPRUNG's Lehrbuch der Meteorologie, Hamburg 1885, p. 186. Ferner die neueren Arbeiten v. BEZOLD's in den Sitz.-Ber. d. Berl. Akad.

hitzten Körper übergeht in andere von niederer Temperatur. Denn nur der Temperaturerhöhung verdankt der Dampf seinen vermehrten Druck; nur dadurch, daß sich die Wärmemenge in einem höher temperirten Körper befindet, bietet sie Möglichkeit, Arbeit zu erzeugen. Diese Möglichkeit verlieren wir, wenn wir die Wärme durch Leitung oder Strahlung von dem wärmeren zu kälteren Körpern übergehen lassen; denn sie geht niemals von selbst, wenigstens nicht durch bloße Leitung oder Strahlung wieder zurück in Körper von höherer Temperatur. Nachdem vielmehr ein Körper erhitzt wurde, müssen wir Temperaturgleichgewicht mit seiner Umgebung nur dadurch herstellen, daß wir ihn sich ausdehnen lassen, wobei er sich abkühlt, und wir Arbeit gewinnen. Die in ihm verbliebene Wärmemenge ist dann auch wieder auf niedrigere Temperatur übergetreten; aber diesen Uebergang können wir, im Gegensatz zu Leitung und Strahlung, auch wieder nach Belieben rückwärts durchlaufen. Denn wenn wir den abgekühlten Körper wieder zusammendrücken, erwärmt er sich wieder, und wir haben wieder in ihm dieselbe Wärmemenge von höherer Temperatur wie ursprünglich. Eine derartige Veränderung, welche man in dem einen und in dem anderen Sinne durchlaufen kann, nennt man einen reversiblen Proceß.

Reversibel sind zunächst adiabatische Prozesse, wie aus Vorstehendem ersichtlich, bei denen stets ein äußerer Gegendruck gleich ist dem Druck des arbeitenden Körpers selbst, wie dies z. B. gilt bei dem in Figur 24 auf Seite 172 dargestellten Falle; der Stempel *S* dort kann sogleich wieder abwärts bewegt werden dadurch, daß die Zulagegewichte *a*, *b*, *c*, *d* wieder auf ihn geschoben werden. Dabei müßten die Wände des Cylinders *C* und der Stempel *S* für Wärme völlig undurchlässig sein. In dieser Weise sind die abwechselnden Compressionen und Dilatationen bei den Schall-schwingungen reversibel, sowie die Abkühlung eines aufsteigenden Luftstromes in der Atmosphäre und seine Wiedererwärmung beim Abstieg.¹⁾ Aber auch den Uebergang der Wärme durch Leitung oder Strahlung kann man reversibel vor sich gehen lassen, wenn man die Bedingung stellt, daß der eine Körper nur einen verschwindend kleinen Temperaturüberschuß über den anderen hat, so daß die Möglichkeit, Arbeit aus der übergelassenen Wärme zu erzeugen, nicht merklich beeinträchtigt wird. Eine minimale

¹⁾ So lange nicht durch Condensation sein Wassergehalt vermindert wird.

Temperatursteigerung des vorher kälteren Körpers wird dann die Wärme wieder in den ersten Körper zurückfließen machen. Diese Wärmeübergänge werden allerdings nur außerordentlich langsam stattfinden; aber wenn es sich um das ideale Maximum der Arbeitsgewinnung handelt, brauchen wir uns durch die Rücksicht auf die Zeitdauer des Processes nicht einschränken zu lassen. Wärmeleitung oder Strahlung zwischen Körpern von sehr nahe gleicher Temperatur ist also auch reversibel und gehört zu den Processen, unter denen es möglich ist, die höchste Arbeitsleistung aus Wärme zu erreichen.

CARNOT stand — es war in den zwanziger Jahren des 19. Jahrhunderts — noch unter dem Einfluß der materiellen Wärmetheorie; es sprechen aber Stellen in seinen Schriften schon die Vermuthung aus, daß die Wärme vielleicht doch keine Substanz sein möchte. Aber im Ganzen hat er seinen Gedankengang ausgeführt unter der Vorstellung, daß die Wärme eine Materie von unveränderlicher Quantität sei, in welchem Punkte er durch seine Nachfolger verbessert werden mußte. Der Process, an welchen er und weiterhin auch CLAPEYRON seine Ueberlegungen anknüpfte, ist ein Kreisprocess, d. h. ein Process, bei dem der betrachtete Körper schließlichschließlich wieder in seinen Anfangszustand zurückkehrt, und zwar ein Kreisprocess, der aus lauter reversiblen Veränderungen zusammengesetzt ist. Letztere sind einestheils isotherme, d. h. bei den vorgenommenen Volumenänderungen wird durch Wärmeaustausch mit einem Wärmereservoir von nahezu derselben Temperatur diese dauernd constant gehalten, also bei Ausdehnung durch Wärmezufuhr, bei Compression durch Wärmeentziehung. Mit dem Volumen v zugleich wird sich dann auch der Druck p ändern, und zwar so, daß p abnimmt, wenn v zunimmt. Dabei soll wieder jede Volumenveränderung nur bei unendlich langsamer Wegnahme oder Zufügung von Druck geschehen, so daß jederzeit der Druck des Körpers unendlich nahe gleich ist dem äußeren Gegendruck, den er überwindet, oder von dem er überwunden wird. Die Zustandsgleichung des betreffenden Körpers giebt nun weiter an, in welcher Weise p von v abhängt bei constantem ϑ . Wir denken uns in einem rechtwinkligen Coordinatensystem das Volumen der Masseneinheit als Abscisse, den Druck als Ordinate abgetragen. Ein bestimmter Zustand des Körpers, durch v und p charakterisirt, wird dann durch einen bestimmten Punkt der Ebene dargestellt; eine Reihe von continuirlich sich an einander schließenden verschiedenen Zuständen durch eine Curve. Für einen gegebenen Werth der Temperatur ϑ_0

ergeben alle möglichen zusammengehörigen Werthe von p und v eine solche, wie die in Figur 28 mit ϑ_0 bezeichnete. Einem anderen constanten Werthe der Temperatur ϑ_1 entspricht eine andere Curve, bei welcher im Allgemeinen, wenn $\vartheta_1 > \vartheta_0$, auch die Werthe von p für dasselbe v gröfser sind, als bei jener Curve. Die mit dem Körper vorgenommenen Aenderungen sind zum anderen Theile solche mit Ausschluss jeder Wärmezuleitung oder -ableitung, also adiabatische.

Gehen wir von einem bestimmten Zustande, zwei zusammengehörigen Werthen von p und v , aus und nehmen adiabatische Volumenänderungen mit dem Körper vor, so ergeben alle zusammengehörigen Werthepaare von p und v , zu denen wir auf diese Weise gelangen, wieder eine Curve, deren Verlauf von der Natur des betreffenden Körpers abhängt. Im Allgemeinen wird bei einer adiabatischen

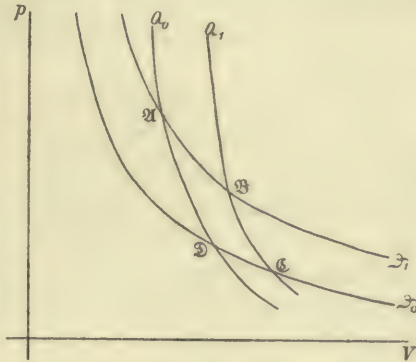


Fig. 28.

Ausdehnung Abkühlung stattfinden, d. h. Uebergang zu Isothermen mit kleinerem ϑ , so dass also eine adiabatische Curve, so wie die mit Q_0 bezeichnete, steiler zu zeichnen ist als die isothermischen. Für CARNOT war die adiabatische Bedingung oder die Vorschrift, dass kein äußeres Wärmequantum in den Körper eintrete oder aus ihm austrete, gleichbedeutend mit der Annahme, dass die in ihm enthaltene Wärmemenge Q constant bleibe. Wir wissen jetzt, dass dies nicht der Fall ist, vielmehr ein Umsatz von innerer Wärme in äußere Arbeit und umgekehrt dabei stattfinden kann. Zunächst aber folgen wir CARNOT und bezeichnen die einem vermeintlich constanten Wärmehalt Q entsprechenden adiabatischen Curven mit Q_0, Q_1 analog der Bezeichnung der Curven für constantes ϑ .

Mit dem Körper nehmen wir nun successive folgende Aenderungen vor. Ausgehend von dem Zustande, welcher den durch den Punkt A dargestellten Werthen von p und v entspricht, dehnen wir ihn isothermisch bei der Temperatur ϑ_1 aus bis zu einem Zustande, der durch B dargestellt sei. Dabei muß ihm Wärme zugeführt werden, so dass eine durch B zu denkende adiabatische Curve einem höheren $Q = Q_1$ entspricht, als diejenige durch A . Die Wärmezufuhr soll aber reversibel geschehen, also dadurch, dass der Körper in leitende Verbindung gebracht wird mit einer Wärmequelle, die

eine nur unendlich wenig höhere Temperatur hat, als er selbst. Von \mathfrak{B} aus dehne ich den Körper weiterhin adiabatisch aus bis zu einem Zustande \mathfrak{C} , der wegen der eingetretenen Abkühlung einer niedrigeren Temperatur ϑ_0 entspricht. Diese halte ich nun constant und comprimire unter Wärmeentziehung durch einen sehr großen Refrigerator von einer nur unendlich wenig tieferen Temperatur als ϑ_0 bis zu einem Zustande \mathfrak{D} , welcher gerade auf einer durch \mathfrak{A} gedachten adiabatischen Curve Q_0 liegt. Letzterer folgend setze ich endlich die Compression fort bis zur Rückkehr zum Anfangszustand \mathfrak{A} .

Bei diesem Kreisprocesse hat der Körper äußere Arbeit geleistet; denn die Ausdehnung von \mathfrak{A} über \mathfrak{B} nach \mathfrak{C} ist bei höheren Werthen von p , also unter Ueberwindung eines größeren Gegen drucks geschehen, als zur Zusammendrückung von \mathfrak{C} über \mathfrak{D} nach \mathfrak{A} erforderlich war. Wesentlich ist, wie man sieht, daß der Rückweg vom Zustande \mathfrak{C} aus anders gewählt wird, als der Hinweg; sonst würde zum Rückweg wieder ebenso viel äußere Arbeit von dem Körper consumirt werden, als er auf dem Hinweg producirt. Der Werth der äußeren Arbeitsleistung geht aus der graphischen Darstellung ebenfalls anschaulich hervor. (Siehe Figur 29.) Allgemein ist bei

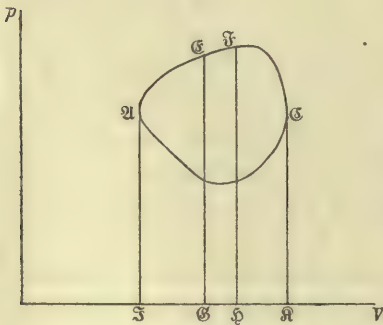


Fig. 29.

einer kleinen Volumenvermehrung dv die äußere Arbeit $= p \cdot dv$; beim Uebergang aus dem Zustand \mathfrak{C} zu \mathfrak{B} also gleich der Fläche $\mathfrak{C}\mathfrak{B}\mathfrak{D}\mathfrak{C}$. Bei der Ausdehnung von \mathfrak{A} über \mathfrak{B} und \mathfrak{C} zu \mathfrak{C} ist daher die Arbeit gleich der Fläche, begrenzt von dem oberen Curvenstück $\mathfrak{A}\mathfrak{B}\mathfrak{C}$, und den Geraden $\mathfrak{C}\mathfrak{B}$, $\mathfrak{B}\mathfrak{D}$, $\mathfrak{D}\mathfrak{A}$. Beim Uebergang vom gleichen Anfangszustand \mathfrak{A} zum gleichen Endzustand \mathfrak{C} durch das untere Curvenstück wäre die äußere Arbeitsleistung gleich der Fläche zwischen letzterem und denselben Geraden, würde also einen anderen, kleineren Werth haben. Man sieht, daß die Größe der Arbeit abhängt von dem Wege, durch welchen man vom Anfangs- zum Endzustand gelangt, keineswegs aber allein von den Grenzwerten, so daß sie auch nicht ausgedrückt werden kann als Differenz der beiden Werthe einer Function von p und v für die Zustände \mathfrak{B} und \mathfrak{A} . Eine solche Function giebt es nicht für die äußere Arbeit, und daher auch nicht für die zugeführte Wärmemenge, wie schon

auf Seite 180 bemerkt. — Bei Compression ist dv gleich den negativ zu nehmenden Abscissendifferenzen; also ist die geleistete äussere Arbeit bei Zustandsänderungen, welche in der Richtung von \mathfrak{C} nach \mathfrak{A} verlaufen, gleich den negativ zu rechnenden entsprechenden Flächenstücken. Bei einem Kreisprocesse, ausgehend von \mathfrak{A} über \mathfrak{E} , \mathfrak{F} nach \mathfrak{C} und unten herum zurück nach \mathfrak{A} ist daher die insgesamt geleistete äussere Arbeit gleich der von der Curve $\mathfrak{A}\mathfrak{E}\mathfrak{F}\mathfrak{C}\mathfrak{A}$ umschlossenen Fläche. Ebenso ist bei CARNOT'S Kreisproceß, der aus je zwei isothermen und adiabatischen Aenderungen zusammengesetzt ist, die von dem Körper geleistete äussere Arbeit gleich der Fläche $\mathfrak{A}\mathfrak{B}\mathfrak{C}\mathfrak{D}\mathfrak{A}$ (Figur 28).

§ 51. Berichtigte Auffassung adiabatischer Processe. Berechnung der Arbeit bei Carnot's reversiblen Kreisproceß.

Nach CARNOT'S Vorstellung hätte der Körper auf dem Wege $\mathfrak{A}\mathfrak{B}$ eine ebenso grosse Wärmemenge $Q_1 - Q_0$ aus einem Wärmereservoir R_1 (z. B. dem Kessel der Dampfmaschine) von der Temperatur ϑ_1 aufgenommen, wie er auf dem Weg $\mathfrak{C}\mathfrak{D}$ an ein Wärmereservoir R_0 von der Temperatur ϑ_0 (z. B. den Condensator bei einer Dampfmaschine) wieder abgegeben hätte. Er schloß daraus, daß Wärme äussere Arbeit erzeugen könne, wenn sie in unveränderter Quantität übergeführt werde von Körpern höherer Temperatur (dem Reservoir R_1) zu einem solchen (R_0) niedriger Temperatur, als ob sie bei höherer Temperatur gewissermaßen einen Zustand größserer elastischer Spannung besitze und sich gleichsam ausdehne, wenn sie auf niedere Temperatur übergehe, wobei die elastische Spannkraft des Wärmestoffes umgewandelt würde in äussere Arbeit. CARNOT'S Betrachtung ist richtig insofern, als bei diesem Arbeitsgewinn nothwendig ein gewisses Wärmequantum übergehen muß aus einem wärmeren zu einem kälteren Körper. Aber sie ist irrig insofern, als keineswegs der den Wärmeübergang vermittelnde arbeitende Körper bei der niederen Temperatur ϑ_0 ebenso viel Wärme abgibt, als er bei ϑ_1 aufgenommen hat; er giebt vielmehr weniger Wärme ab, und zwar ist die Differenz äquivalent der gewonnenen äusseren Arbeit. Die Differenz $Q_1 - Q_0$ ist nicht dieselbe für \mathfrak{B} gegen \mathfrak{A} einerseits und für \mathfrak{C} gegen \mathfrak{D} andererseits. Die adiabatischen Curven sind zwar Curven, für welche $dQ = 0$, d. h. keine Wärme von aussen zugeleitet oder nach aussen abgeleitet wird; aber für sie ist nicht eine Function gleich dem Wärmeinhalt $Q = \text{const.}$, da Umsatz von einem Theile

des inneren Wärmeinhaltes des Körpers in äußere Arbeit stattfindet, oder umgekehrt. Die adiabatische Bedingung wird nun auf jeden Fall darzustellen sein durch eine Gleichung zwischen p und v , die wir in der Form schreiben können, daß eine gewisse Function S von p und v gleich ist einer Constanten:

$$S_{p,v} = C \quad (29)$$

Diese Function S nennt man mit einem von CLAUDIUS eingeführten Namen, dessen Begründung wir erst später erkennen werden, die Entropie des Körpers. Für die idealen Gase können wir die Function S unmittelbar angeben; aus Gleichung (14a) S. 187 folgt, daß für adiabatische Zustandsänderungen:

$$\gamma \cdot \log \vartheta + (c - \gamma) \cdot \log v = \text{Const.} \quad (30)$$

Auf der linken Seite steht das S , welches bei adiabatischen Aenderungen constant ist; hier ausgedrückt als Function von ϑ und v ; wenn wir ϑ durch p und v ausdrücken, auch sogleich als Function von p und v angebar. — Die Constante ist bestimmt durch die für einen willkürlich gewählten Anfangszustand gegebenen Werthe von p_0 und v_0 , von welchen ausgehend ich den Körper adiabatische Uebergänge durchlaufen lasse. Von anderen Anfangswerten für p und v ausgehend, erhält man andere Werthe der Constanten C ; jeder bestimmte Werth von C giebt in dem Diagramm (Figur 28) eine andere adiabatische Curve, die also nicht Curven $Q = \text{const.}$, sondern Curven $S = \text{const.}$ sind. Die ganze Curvenschaar kann auch dargestellt werden durch die aus (29) folgende Differentialgleichung, in welcher die von Curve zu Curve sich ändernde Constante weggefallen ist:

$$\frac{\partial S}{\partial p} \cdot dp + \frac{\partial S}{\partial v} \cdot dv = 0$$

oder:

$$\frac{dp}{dv} = - \frac{\frac{\partial S}{\partial v}}{\frac{\partial S}{\partial p}}$$

Wenn S als Function von p und v gegeben ist, dann ist durch diese Differentialgleichung an jeder Stelle der Ebene der Werth von dp/dv bekannt, d. h. die Richtung der Tangente an die durch den betrachteten Punkt gehende adiabatische Curve, so daß wir von dem einen Punkte aus in unendlich kleinen Schritten auf der jedesmaligen Tangente fortschreitend zunächst eine, und in der-

selben Weise von verschiedenen Punkten ausgehend die ganze Schaar der adiabatischen Curven construiren können.

Die Function S steht nach vorstehender Definition zu dem dQ in der Beziehung, dafs auf den Curven, auf welchen letzteres verschwindet, S konstant ist, also auch dS verschwindet. Es kann daher gesetzt werden:

$$dS = h \cdot dQ \quad (31)$$

wo h im Allgemeinen eine Function der Variabeln, welche den Zustand unseres Körpers bestimmen, sein kann. Nun ist dQ ein homogener, linearer Differentialausdruck derselben Variabeln, und aus der Theorie der Differentialgleichungen mithin ersichtlich, dafs h der integrierende Factor von dQ ist. Dies ist wieder für vollkommene Gase sogleich explicite erkennbar; denn in der Gleichung (13b), welche den Werth von dQ angiebt, wird die linke Seite nach Division durch ϑ ein vollständiges Differential, nämlich dasjenige von S nach (30):

$$\frac{dQ}{\vartheta} = \gamma \cdot \frac{d\vartheta}{\vartheta} + (c - \gamma) \frac{dv}{v} = d[\gamma \cdot \log \vartheta + (c - \gamma) \cdot \log v] \quad (32)$$

Hier ist also $h = \frac{1}{\vartheta}$ der integrierende Factor. Allgemein ist h zunächst, wie gesagt, eine Function derselben Variabeln; angenommen, wir haben eine solche Function h' gefunden, welche integrierender Factor ist, und für diesen dann durch Integration das S' , so ist also:

$$dS' = h' \cdot dQ \quad (33)$$

Dann ist dieses h' aber nicht der einzige integrierende Factor, den es giebt; sondern man kann allgemeiner als integrierenden Factor nehmen h' multiplicirt mit einer beliebigen Function $F(S')$ von S' . Nennen wir also $h = h' \cdot F(S')$, so wird zunächst identisch:

$$\begin{aligned} h \cdot dQ &= h' \cdot F(S') \cdot dQ \\ &= F(S') \cdot dS' \end{aligned}$$

Definire ich nun ein allgemeineres S durch die Gleichung:

$$S = \int F(S') \cdot dS' \quad (34)$$

so wird wieder:

$$h \cdot dQ = dS$$

also die für S definirende Gleichung erfüllt. Da S' eine Function der Zustandsvariabeln ist, ist auch $F(S')$ eine solche, und daher auch $h = h' \cdot F(S')$ und ebenso auch das allgemeine S . Im allgemeinsten

Falle enthält also in dieser Weise h und mit ihm S eine willkürliche Function. Für die adiabatischen Curven ist ja von vornherein klar, daß, wenn auf ihnen ein gewisses S' constant ist, dasselbe auch für jede beliebige Function von S' gilt; und eine solche ist das durch (34) definirte S . Aus dieser unendlichen Mannigfaltigkeit von integrirenden Factoren h und zugehörigen Functionen S denken wir uns ein gewisses Paar von Functionen h und S beliebig, aber zunächst ein für allemal fest herausgegriffen.

In CARNOT'S reversiblen Kreisproceß, dargestellt durch Fig. 28, haben wir richtig die adiabatischen Curven jetzt als solche zu bezeichnen, für welche $S = S_0$ bezw. $= S_1$ ist, wie in nebenstehendem

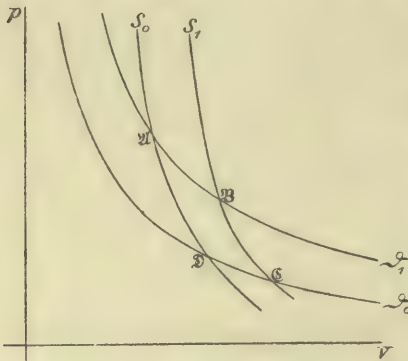


Fig. 30.

Diagramm (Figur 30). Durch jeden Punkt der Ebene würde je eine adiabatische und eine isotherme Curve hindurchgehen; wir können den Punkt auch als gegeben betrachten durch die Werte von S und ϑ jener beiden Curven als einer besonderen Art von Coordinaten; oder was dasselbe heißt, wir können uns den inneren Zustand des Körpers gegeben denken durch S und ϑ als unabhängige Variable. S ist

ja nach der Annahme eine Function von p und v , oder auch von v und ϑ ; wenn nun S und ϑ für einen bestimmten Zustand gegeben sind, so können wir vermöge der Gleichung, welche S als Function von v und ϑ definirt, den zugehörigen Werth von v berechnen, und haben damit dann wieder die Werte von v und ϑ , durch welche nach der Auffassung von § 46 und § 47 der Zustand als gegeben gedacht wurde. Jetzt aber betrachten wir S und ϑ als die willkürlichen Veränderlichen, p und v als ihre Functionen. Ferner nehmen wir an, daß die im betrachteten Proceß vorkommenden Zustandsänderungen nur klein sind, weshalb wir für die vorkommenden Differenzen schreiben wollen:

$$\text{und} \quad \left. \begin{aligned} S_1 - S_0 &= \delta S \\ \vartheta_1 - \vartheta_0 &= \delta \vartheta \end{aligned} \right\} (35)$$

Immerhin soll die Differenz der Temperaturen ϑ_1 und ϑ_0 doch so groß sein, daß wir einen directen Wärmeübergang durch Leitung

oder Strahlung von R_1 zu R_0 als einen irreversiblen Prozess zu betrachten hätten, der die Oekonomie der Arbeitsfähigkeit der in R_1 aufgespeicherten Wärme vergeuden würde. Unter diesen Festsetzungen wollen wir den Werth für die geleistete äußere Arbeit berechnen.

Für jede der vier Strecken des Diagrammes haben wir $p \cdot dv$ zu bilden. Allgemein ist jetzt:

$$dv = \frac{\partial v}{\partial S} dS + \frac{\partial v}{\partial \vartheta} d\vartheta$$

Bei jeder der betrachteten Aenderungen ist aber entweder $dS = 0$ oder $d\vartheta = 0$; ferner ist zu beachten, daß $\mathfrak{A}\mathfrak{B}$ und $\mathfrak{D}\mathfrak{A}$ für wachsendes S bzw. ϑ durchlaufen werden, $\mathfrak{B}\mathfrak{C}$ und $\mathfrak{C}\mathfrak{D}$ für abnehmende. Die Werte der geleisteten äußeren Arbeit $p \cdot dv$ werden daher, wenn wir durch den Index 1 bzw. 0 den constanten, für die betreffende Variable zu nehmenden Werth bezeichnen, für die Aenderung:

$$\begin{aligned} \mathfrak{A}\mathfrak{B} \quad . \quad . \quad . \quad &+ p_{\vartheta_1} \cdot \left[\frac{\partial v}{\partial S} \right]_{\vartheta_1} \cdot \delta S \\ \mathfrak{B}\mathfrak{C} \quad . \quad . \quad . \quad &- p_{S_1} \cdot \left[\frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right]_{S_1} \cdot \delta \vartheta \\ \mathfrak{C}\mathfrak{D} \quad . \quad . \quad . \quad &- p_{\vartheta_0} \cdot \left[\frac{\partial v}{\partial S} \right]_{\vartheta_0} \cdot \delta S \\ \mathfrak{D}\mathfrak{A} \quad . \quad . \quad . \quad &+ p_{S_0} \cdot \left[\frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right]_{S_0} \cdot \delta \vartheta \end{aligned}$$

Durch Addition finden wir den Werth der bei CARNOT'S Kreisprozefs insgesamt geleisteten äußeren Arbeit δA gleich:

$$\delta A = \left\{ \left(p \frac{\partial v}{\partial S} \right)_{\vartheta_1} - \left(p \frac{\partial v}{\partial S} \right)_{\vartheta_0} \right\} \cdot \delta S - \left\{ \left(p \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right)_{S_1} - \left(p \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right)_{S_0} \right\} \cdot \delta \vartheta$$

Die erste geschweifte Klammer bedeutet die Zunahme von $p \frac{\partial v}{\partial S}$, wenn ϑ von ϑ_0 bis ϑ_1 wächst, und analog die zweite Klammer, so daß also:

$$\begin{aligned} \left(p \frac{\partial v}{\partial S} \right)_{\vartheta_1} - \left(p \frac{\partial v}{\partial S} \right)_{\vartheta_0} &= \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(p \frac{\partial v}{\partial S} \right) \cdot \delta \vartheta \\ p \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right)_{S_1} - p \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right)_{S_0} &= \frac{\partial}{\partial S} \left(p \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right) \cdot \delta S \end{aligned}$$

und

$$\delta A = \left\{ \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(p \frac{\partial v}{\partial S} \right) - \frac{\partial}{\partial S} \left(p \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right) \right\} \cdot \delta S \cdot \delta \vartheta$$

oder nach Ausführung der Differentiationen der Producte:

$$\delta A = \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\partial v}{\partial S} - \frac{\partial p}{\partial S} \cdot \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right) \cdot \delta S \cdot \delta \vartheta^1) \quad (36)$$

In der CARNOT'schen Betrachtung trat überall Q auf an Stelle der GröÙe, die wir jetzt mit S bezeichnet haben, und er fand also direct, daÙ die bei seinem ProceÙ geleistete äußere Arbeit δA proportional war der Wärmemenge δQ , welche der arbeitende Körper dem Reservoir R_1 von der Temperatur ϑ_1 entnahm und vermeintlich unvermindert dem kälteren Reservoir R_0 von der Temperatur ϑ_0 wieder abgab; und daÙ ferner δA proportional war dem Temperaturintervall $\delta \vartheta$, durch welches hindurch die Wärmemenge übergang. Sein Resultat war von der Form:

$$\delta A = F \cdot \delta Q \cdot \delta \vartheta \quad (37)$$

und der Factor F war auch bei ihm eine Function der Variablen, durch welche der Zustand des Systems bestimmt ist, gerade wie der Factor von $\delta S \cdot \delta \vartheta$ in unserer Gleichung (36) eine Function von S und ϑ ist.

§ 52. Das Verhältniss von Arbeitsleistung und übergeführter Wärme ist unabhängig von der Beschaffenheit des Ueberträgers.

Von dieser Function wäre zunächst denkbar, daÙ sie specifiÙe Constanten des betreffenden arbeitenden Körpers als Parameter enthält; schon CARNOT hatte aber Ueberlegungen angestellt, aus denen hervorging, daÙ sein Factor F für verschiedene Naturkörper denselben Werth haben müsse, der nichts enthalten durfte, was der speciellen Natur der angewandten Substanzen eigenthümlich war. Sein Factor F durfte also nicht etwa die Volumina v der Masseneinheit oder die einem bestimmten Volumen entsprechenden Drucke o. ä. enthalten; er konnte aber von den Temperaturen der Reservoirs R_1 und R_0 abhängen. Diese Eigenschaft von F hatte bei ihm die Bedeutung, daÙ das Verhältniss der geleisteten äußeren Arbeit δA zu der übergeführten Wärmemenge δQ ,

¹⁾ Die auf der rechten Seite stehende KlammergröÙe ist die Functional-determinante von p und v als Functionen von ϑ und S . Dies entspricht der geometrischen Bedeutung von δA als dem Flächeninhalt $\int p dv$ des Curvenparallelogrammes $\mathfrak{A} \mathfrak{B} \mathfrak{C} \mathfrak{D} \mathfrak{A}$, welches auch als das Flächenelement in den S - ϑ -Coordinaten aufgefaÙt werden kann.

dafs also $\frac{\delta A}{\delta Q} = F \cdot \delta \vartheta$ bei reversiblen Kreisprocessen für alle thermodynamisch arbeitenden Körper dasselbe sein müsse, wenn die Temperaturen, zwischen denen δQ übergeht, und damit also auch deren Differenz $\delta \vartheta$, dieselben sind. Bei dieser Ueberlegung ist wesentlich, dafs der Kreislauf reversibel ist; dafs er also sowohl in dem bisher betrachteten Sinne durchlaufen werden kann, wobei Wärme von der höheren zur tieferen Temperatur übergeht und Arbeit gewonnen wird; oder aber auch entgegengesetzt (im Sinne $\mathfrak{MDCB}\mathfrak{M}$ des Diagrammes), so dafs die thermodynamische Maschine Wärme aus dem kälteren Reservoir entnimmt und in das wärmere hineinfüllt, wobei Arbeit aufgewendet werden muß. Angenommen, es gäbe zwei Körper, für welche bei gegebenem ϑ_1 und ϑ_0 der Reservoirs das Verhältnifs zwischen der erzeugten Arbeit δA und der durch das Temperaturintervall herabsinkenden Wärmemenge δQ ein verschiedenes wäre. CARNOT zeigte, dafs diese Annahme in zweierlei Weise die Möglichkeit von unannehmbaren Vorgängen eröffnet hätte. Einmal konnte er δQ für beide Körper gleich machen (durch passende Wahl der beiden Curven $Q = \text{const.}$ in seinem Diagramm Figur 28), so dafs es also möglich war, mit derselben Wärmemenge durch die beiden Körper verschiedene Arbeit zu erzeugen. Dann konnte man denjenigen, welcher mehr Arbeit hervorbrachte, gebrauchen, um Arbeit zu gewinnen durch den im bisherigen Sinne verlaufenen Kreisproceß; und einen Theil dieser Arbeit benutzen, um mit dem anderen Körper die Wärmemenge δQ wieder zurückzutreiben in das Reservoir von höherer Temperatur, vermittelt des rückwärts durchlaufenden Processes. Die Wärmemenge wäre dann nur hin- und hergewandert; beide Körper hätten dann nach den Kreisprocessen denselben Zustand wieder wie zuvor, und dabei wäre trotzdem, aus nichts, Arbeit erzeugt worden. Andererseits dachte sich CARNOT die mit den beiden thermodynamischen Körpern geleisteten Arbeitswerthe gleichgemacht, aber den Wärmeübergang verschieden. Dann könnte man für den vorwärts gehenden Proceß denjenigen der beiden Körper gebrauchen, der die Arbeit mit weniger Wärmeübergang erzeugt, und könnte nachher diese Arbeit benutzen, um eine gröfsere Wärmemenge zurückzutreiben in das heifßere Reservoir mit Hülfe des anderen Körpers. Dann resultirte ohne Arbeitsaufwand und ohne sonstige Veränderung eine vermehrte Aufspeicherung von Wärme in dem Reservoir von höherer Temperatur, was allem widersprochen hätte, was die Untersuchungen der Wärmeleitung und Strahlung gelehrt hatten.

CARNOT schloß deshalb, daß die gleiche Wärmemenge, welche in reversiblen Processen das gleiche Temperaturintervall zurücklegt, immer nur dieselbe Arbeit leisten könne, einerlei welcher Körper sie bei der höheren Temperatur aufnimmt und bei der niederen wieder abgibt. Das Verhältniß $\delta A/\delta Q$ konnte also nur noch abhängig sein von den beiden Endtemperaturen ϑ_1 und ϑ_0 und mußte, wenn diese nahe gleich warm, zunächst proportional sein ihrer Differenz $\vartheta_1 - \vartheta_0 = \delta \vartheta$; der hinzukommende Proportionalitätsfactor F der Gleichung (37) mußte eine für alle Naturkörper gleiche Function der Temperatur ϑ schlechtweg (welche ja sehr nahe gleich ϑ_1 oder ϑ_0 ist) sein. CARNOT untersuchte dann eine Reihe von schon damals empirisch gewonnenen Daten für verschiedene Gase und Dämpfe auf die Folgerungen hin, welche er aus seiner Theorie zog, und fand, daß ein gutes Theil derselben mit den That-sachen übereinstimmte, besonders in solchen Fällen, bei welchen nur kleine Temperaturänderungen vorkamen. In anderen Fällen aber, namentlich wenn erhebliche Temperaturintervalle in Betracht kamen, fanden sich Widersprüche, weil sich dann stärker geltend macht, daß die Wärmemenge δQ nicht unverändert an Quantität übergeht, wie CARNOT annahm, sondern ein Theil verschwindet, welcher äquivalent ist der gewonnenen Arbeit. Mit dieser Thatsache mußten die neueren Theorien rechnen; CLAUSIUS veränderte zuerst in dieser Beziehung den Satz von CARNOT; gleichzeitig oder unmittelbar hinterher und im Wesentlichen unabhängig von CLAUSIUS stellte auch WILLIAM THOMSON dieselbe Untersuchung an und kam zu genau denselben Resultaten wie CLAUSIUS.

Wir müssen den Betrachtungen unsere Gleichung (36) zu Grunde legen, nicht wie CARNOT eine solche von der Form der mit (37) bezeichneten. Statt des δS führen wir in dieselbe ebenfalls die Wärmemenge ein vermöge der Gleichung (31); müssen aber wohl unterscheiden zwischen der Wärmemenge, welche der arbeitende Körper bei der Temperatur ϑ_1 aufnimmt, δQ_1 , und derjenigen, welche er bei der Temperatur ϑ_0 wieder abgibt; da bei dem Kreisproceß Wärme in Arbeit verwandelt wird, ist der absolute Werth δQ_0 der an R_0 abgegebenen Wärmemenge kleiner als der von δQ_1 . Es ist dann:

$$h \cdot \delta Q_1 = \delta S \quad (38)$$

und hier ist in dem integrirenden Factor h , welcher im Allgemeinen, wie wir sahen, eine Function der Variablen ist, welche den Zustand

definiren, die Temperatur = ϑ_1 zu setzen, oder im Grenzfalle, wenn ϑ_0 sehr nahe gleich ϑ_1 , einfach gleich ϑ schlechtweg. Dies eingeführt in (36) können wir diese Gleichung schreiben:

$$\frac{\delta A}{\delta Q_1} = \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\partial v}{\partial S} - \frac{\partial p}{\partial S} \cdot \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right) \cdot h \cdot \delta \vartheta \quad (39)$$

Die Klammer auf der rechten Seite wurde von uns abgeleitet, indem S und ϑ als die unabhängigen Variablen gebraucht wurden, so daß sie also ebenfalls Function von diesen ist. Es kommt aber nur darauf an, daß sie damit eine Function des Zustandes ist, was ebenso auch von h gilt. Es ist also der ganze Factor, welcher mit $\delta \vartheta$ multiplicirt auftritt, allgemein genommen eine Größe, welche vom gegenwärtigen Zustand des Körpers abhängt, ganz so wie der Factor F in CARNOT's Gleichung (37). Man kann sich ihn gegeben denken durch die Werthe von S und ϑ , ebenso gut aber auch durch diejenigen zweier anderer, beliebig gewählter unabhängiger Variablen, die zur Bestimmung des Zustandes brauchbar sind, z. B. von Volumen und Temperatur. Wenn wir etwa unsere Darstellungen in dieser Weise ändern wollten, so würden wir mit dem ganzen Factor von $\delta \vartheta$ eine Umformung vornehmen können in eine Function von v und ϑ , wodurch die vorläufig für uns physikalisch noch nicht anschauliche Variable S vermieden würde. Das könnten wir uns auf Wunsch jederzeit ausgeführt denken.

Was das auf der linken Seite von (39) stehende Verhältniß $\delta A / \delta Q_1$ betrifft, so hat es dieselbe Bedeutung wie CARNOT's $\delta A / \delta Q$, wenn wir $\delta Q = \delta Q_1$ setzen, also als diejenige Wärmemenge definiren, welche dem arbeitenden Körper bei höherer Temperatur zugeführt wird; wenn wir dagegen CARNOT nicht darin folgen, daß er auch $\delta Q_1 = \delta Q_0$ annahm. Diejenige Wärmemenge, $\delta Q_1 - \delta Q_0$, welche als solche verschwindet, ist der erzeugten Arbeit äquivalent, so daß also zu setzen ist:

$$\delta A = J \cdot (\delta Q_1 - \delta Q_0) \quad (40)$$

Wir können also schließlich für die Gleichung (39) schreiben, indem wir an Stelle der calorisch gemessenen Wärmemenge δQ_1 durch Multiplication mit der JOULE'schen Zahl die mechanischen Aequivalente einführen:

$$\frac{\delta A}{J \cdot \delta Q_1} = \frac{\delta Q_1 - \delta Q_0}{\delta Q_1} = F(S, \vartheta) \cdot \delta \vartheta \quad (41)$$

wo die Zustandsfunction:

$$F(S, \vartheta) = \frac{h}{J} \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\partial v}{\partial S} - \frac{\partial p}{\partial S} \cdot \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right)$$

Die Gleichung (41) sagt also aus: Bei einem reversiblen Kreisproceß zwischen nur wenig differenten Extremtemperaturen ist das Verhältniß von erzeugter äußerer Arbeit zu der dem arbeitenden Körper bei der höheren Temperatur zugeführten Wärmemenge, oder, was dasselbe ist, es ist der in Arbeit verwandelte Bruchtheil dieser Wärmemenge gleich dem Temperaturintervall $\delta \vartheta$ des Wärmeüberganges multiplicirt mit einer Zustandsfunction. Zugleich ist nach den auf Seite 202 bis 204 auseinander gesetzten Ueberlegungen CARNOT's dieses Verhältniß bei der Umkehrbarkeit aller Veränderungen das Größtmögliche, entsprechend der Maximalarbeit, welche bei der Ueberführung einer Wärmemenge zwischen gegebenen Temperaturgrenzen überhaupt geleistet werden kann.

Auch nach diesen Veränderungen gegenüber CARNOT's Auffassung wird immer noch bestehen bleiben, daß man zu unannehmbaren Consequenzen kommt, wenn man annimmt, der Factor F sei für verschiedene, als Ueberträger der Wärme dienende Naturkörper verschieden. Zwar werden wir jetzt jedesmal äquivalente Wärme verbrauchen, wenn wir Arbeit gewinnen wollen, so daß wir nicht mehr zu einer Durchbrechung des Gesetzes von der Constanz der Energie geführt würden. Aber wir kommen zu anderen Widersprüchen mit der Erfahrung durch die Annahme, daß verschiedene thermodynamische Maschinen, mit verschiedenen Naturkörpern arbeitend, verschiedene Werthe des $\delta A / \delta Q_1$ ergäben bei denselben Grenztemperaturen ϑ_1 und ϑ_0 . Bei Anwendung zweier solcher Maschinen würden wir mit der einen den Kreisproceß in der gewöhnlichen Richtung durchlaufen, in der zweiten ihn aber umkehren, so daß Arbeit durch diese in Wärme verwandelt wird. Geben wir nun zuerst den beiden entgegengesetzten Kreisproceß eine solche Ausdehnung, daß die durch die erste Maschine dem Reservoir von der Temperatur ϑ_1 entzogene Wärmemenge δQ_1 durch die zweite demselben gerade wieder zugeführt wird; nehmen aber an, daß bei dem ersten Kreisproceß mehr Arbeit aus Wärme erzeugt wird, als beim zweiten Proceß in Wärme zurück verwandelt wird. Da nun bei letzterem trotzdem an das wärmere Reservoir wieder dieselbe Wärmemenge δQ_1 abgeliefert werden soll, muß der Minderwerth der von der zweiten Maschine aus Arbeit zurück verwandelten Wärme auf die Weise ersetzt werden, daß sie dem

kälteren Reservoir mehr Wärme entnimmt, als ihm durch die erste Maschine zugeführt worden war. Es bleibt dann außerdem noch ein Ueberschufs an Arbeit übrig. Nach Beendigung beider Kreisprocesse ist der Zustand aller Körper wieder der ursprüngliche; alles ist unverändert bis auf das Resultat, daß eine gewisse Wärmemenge dem kälteren Reservoir entnommen und in äufsere Arbeit verwandelt wurde. Lasse ich die Doppelmaschine diese Combination zweier Processe wiederholt durchlaufen, so würde ohne Eintreten irgend einer anderen Veränderung unbegrenzt der Wärmeinhalt des kälteren Körpers in äufsere Arbeit verwandelt und der kältere Körper noch weiter abgekühlt werden können. Das wäre ein Widerspruch gegen die Erfahrung, daß Wärme nur bei solchen Processen in Arbeit verwandelt wird, bei welchen sie Körpern von höherer Temperatur entstammt und bei welchen der unverwandelte Rest von einer höheren zu einer niederen Temperatur herabsinkt.

Andererseits kommen wir zu denselben unzulässigen Folgerungen wie CARNOT, wenn wir für beide Maschinen die (absoluten Werthe der) Arbeit gleich machen und annehmen würden, daß die erste dem wärmeren Reservoir weniger Wärme entzöge, als die zweite beim umgekehrten Proceß ihm zuführt. Die Arbeit, welche durch die erste gewonnen wäre, würde dann gerade verbraucht werden, um die andere zu treiben, und es würde am Schlufs der beiden entgegengesetzten Kreisprocesse ohne Verbrauch von Arbeit, und nachdem sonst Alles wieder in den ursprünglichen Zustand zurückgekehrt wäre, Wärme angehäuft sein in dem Reservoir von der höheren Temperatur. Durch Wiederholung des combinirten Processes würde man auf die Folgerung kommen, daß man im Stande sei, unter Benutzung verschiedener Naturkörper thermodynamische Doppelmaschinen herzustellen, welche im Stande wären ohne Weiteres Wärme aus kälteren Körpern herauszunehmen und unbegrenzt zu concentriren in solchen von höherer Temperatur. Das wäre eine Folgerung, welche Allem, was wir sonst von der Natur der Wärme wissen, widersprechen würde, dem in allen anderen Fällen sich bestätigenden Naturgesetz, daß Wärme von selbst stets nur vom heifseren zum kühleren Körper übergeht, welches namentlich bei den Sätzen der Strahlung eine so auffällige Reihe feiner Bestätigungen gefunden hat. Es erschien sehr unwahrscheinlich, daß ein solches allgemeines Naturgesetz in diesem Falle nicht zutreffen solle, und die neuere mechanische Wärmetheorie ist, wenn man will, eigentlich die Entwicklung der Hypothese, daß ausnahmslos Wärme

nicht übergeht aus einem kälteren in einen wärmeren Körper, ohne daß gleichzeitig eine andere Veränderung eintritt.

Um nicht in diese Widersprüche mit der Erfahrung zu verfallen, muß daher, analog wie von CARNOT, angenommen werden, daß der in Arbeit verwandelte Bruchtheil der bei der höheren Temperatur aufgenommenen Wärmemenge δQ_1 unabhängig ist von der Natur des arbeitenden Körpers. Es folgt daher in derselben Weise, wie auf Seite 213, daß der Factor $F(S, \vartheta)$ in Gleichung (41) nichts enthalten kann, was von der speciellen Natur des arbeitenden Körpers abhängt. Nun hängt aber S von dieser ab, wie z. B. sein Werth nach (30) für die Gase zeigt. Also kann $F(S, \vartheta)$ nur noch eine Function der Temperatur sein, und zwar für alle Naturkörper dieselbe.

Diese Aenderung der Folgerungen von CARNOT, wie sie erforderlich war durch die Erkenntnis, daß die Wärme nicht als Substanz, sondern als Arbeitsäquivalent zu betrachten ist, hat CLAUSIUS zuerst angebracht, wie schon angeführt. Er betonte namentlich die Unmöglichkeit, daß Wärme „von selbst“ aus dem kälteren in den wärmeren Körper übergehen könne; WILLIAM THOMSON hat fast gleichzeitig die andere Schwierigkeit hervorgehoben, daß ein bei verschiedenen Naturkörpern ungleiches Verhältniß von Arbeit und aufgenommener Wärme hinführen würde auf die Folgerung, daß wir ohne Weiteres einen Theil des Wärmeinhaltes der kältesten Körper unserer Umgebung überführen könnten in Arbeit.

§ 53. Analytische Formulirung des zweiten Hauptsatzes.

Für den Factor F von $\delta \vartheta$ in der Gleichung (41) läßt sich nun sogleich noch ein anderer Ausdruck angeben.¹⁾

¹⁾ Statt der im Texte ausgeführten Ableitung ließe sich auch die folgende geben. Der Werth von F in (41) kann für Gase berechnet werden. Für solche ist nach (30) und (11):

$$S = \gamma \cdot \log \vartheta + \frac{R}{J} \cdot \log v$$

oder:

$$\log v = \frac{J}{R} \cdot S - \gamma \frac{J}{R} \cdot \log \vartheta$$

woraus:

$$\frac{\partial v}{\partial S} = \frac{J \cdot v}{R}; \quad \frac{\partial v}{\partial \vartheta} = -\frac{J \cdot \gamma \cdot v}{R \cdot \vartheta}$$

Ferner ist in $p = \frac{R \vartheta}{v}$ ebenfalls v als Function von S und ϑ aufzufassen und demnach zu bilden:

Die Anwendung von (31) auf die beiden Stücke der Isothermen ϑ_1 und ϑ_0 zwischen denselben Adiabaten S_1 und S_0 liefert:

$$h_1 \delta Q_1 = \delta S \quad \text{und} \quad h_0 \delta Q_0 = \delta S \quad (42)$$

$$\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = \frac{R}{v} - \frac{R\vartheta}{v^2} \cdot \frac{\partial v}{\partial \vartheta} = \frac{R}{v} + \frac{J \cdot \gamma}{v}$$

$$\frac{\partial p}{\partial S} = -\frac{R\vartheta}{v^2} \cdot \frac{\partial v}{\partial S} = -\frac{J \cdot \vartheta}{v}$$

Die in F vorkommende Functionaldeterminante wird:

$$\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\partial v}{\partial S} - \frac{\partial p}{\partial S} \cdot \frac{\partial v}{\partial \vartheta} = J + \frac{J^2 \cdot \gamma}{R} - \frac{J^2 \cdot \gamma}{R} = J$$

und also $F(S, \vartheta) = h$

Nun ist für Gase nach (32) $h = 1/\vartheta$ und da F nach den durch CLAUDIUS berichtigten Ueberlegungen CARNOT's für alle Naturkörper dieselbe Temperaturfunction sein muß, ist also allgemein:

$$F(S, \vartheta) = h = 1/\vartheta$$

In analytischer Beziehung ist diese Schlußfolge noch insofern zu beschränkt, als ja $1/\vartheta$ nur ein specieller integrierender Factor nach (32) ist, und S nach (30) nur die speciell zu ihm gehörige Entropiefunctio. Führen wir die den Gleichungen (33) und (34) entsprechenden Bezeichnungen für diese Specialwerthe ein, so ist also:

$$h' = 1/\vartheta$$

$$S' = \gamma \cdot \log \vartheta + \frac{R}{J} \cdot \log v$$

und die allgemeinen Werthe sind:

$$h = h' \cdot f(S')$$

$$S = \int f(S') \cdot dS'$$

oder:

$$dS = f(S') \cdot dS' = f(S') \cdot \left\{ \gamma \frac{\partial \vartheta}{\vartheta} + \frac{R}{J} \cdot \frac{dv}{v} \right\}$$

Hieraus folgt für $\vartheta = \text{const.}$ bzw. für $S = \text{const.}$:

$$\frac{\partial v}{\partial S} = \frac{J \cdot v}{R \cdot f(S')} \quad \frac{\partial v}{\partial \vartheta} = -\frac{J \cdot \gamma}{R} \cdot \frac{v}{\vartheta}$$

und analog der speciellen Herleitung:

$$\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = \frac{R}{v} + \frac{J \cdot \gamma}{v} \quad \frac{\partial p}{\partial S} = -\frac{J \cdot \vartheta}{v \cdot f(S')}$$

Die Functionaldeterminante allgemeiner:

$$\frac{J}{f(S')} + \frac{J^2 \cdot \gamma}{R \cdot f(S')} - \frac{J^2 \cdot \gamma}{R \cdot f(S')} = \frac{J}{f(S')}$$

Dies und der allgemeinere Werth von h in F eingesetzt giebt:

$$F = \frac{h' \cdot f(S')}{J} \cdot \frac{J}{f(S')} = h'$$

und da für Gase $h' = 1/\vartheta$, gilt wieder allgemeiner $F = 1/\vartheta$.

Man kann hierauf mit den Ueberlegungen vor Gleichung (47) fortfahren.

A. d. H.

wo h_1 der Werth von h für $\vartheta = \vartheta_1$ und h_0 für $\vartheta = \vartheta_0$ ist. Daraus folgt:

$$\delta Q_1 - \delta Q_0 = \left(\frac{1}{h_1} - \frac{1}{h_0} \right) \cdot \delta S$$

Wegen der Kleinheit der Differenz $\vartheta_1 - \vartheta_0 = \delta \vartheta$ ist:

$$\frac{1}{h_1} - \frac{1}{h_0} = \frac{\partial \frac{1}{h}}{\partial \vartheta} \cdot \delta \vartheta$$

mithin:

$$\delta Q_1 - \delta Q_0 = \frac{\partial \frac{1}{h}}{\partial \vartheta} \cdot \delta \vartheta \cdot \delta S$$

Dividirt man durch $\delta Q_1 = \frac{1}{h_1} \cdot \delta S$, so kann man den Index bei diesem h weglassen, da es sich bei ihm nicht mehr um Differenzen von Werthen für ϑ_1 und ϑ_0 handelt, und findet:

$$\frac{\delta Q_1 - \delta Q_0}{\delta Q_1} = h \cdot \frac{\partial \frac{1}{h}}{\partial \vartheta} \cdot \delta \vartheta \quad (43)$$

Mit (41) verglichen ergibt sich:

$$h \cdot \frac{\partial \frac{1}{h}}{\partial \vartheta} = F \quad (44)$$

und von diesem F ist erwiesen, daß es nur Function der Temperatur und für alle Körper dieselbe ist. Als andere Zustandsvariable behalten wir S bei. Vorstehende Gleichung kann zunächst in der Form geschrieben werden:

$$\frac{\partial h}{\partial \vartheta} = -h \cdot F(\vartheta) \quad (45)$$

welche als homogene, lineare, partielle Differentialgleichung erster Ordnung zum allgemeinen Integral hat:

$$h = \varphi(S) \cdot f(\vartheta) \quad (46)$$

wo:

$$f(\vartheta) = e^{-\int F(\vartheta) \cdot d\vartheta}$$

ebenfalls für alle Körper dieselbe Function der Temperatur, und $\varphi(S)$ eine vollkommen willkürliche Function von S ist. Nun wissen wir bereits aus Gleichung (32), daß bei Gasen $h = 1/\vartheta$ ein in-

tegrirender Factor von dQ ist, und zwar, wie man sieht, ein solcher, für den in (46) $\varphi(S) = 1$ genommen ist. Also ist bei Gasen und mithin auch bei allen anderen Körpern:

$$f(\vartheta) = \frac{1}{\vartheta}$$

und allgemein:

$$h = \frac{1}{\vartheta} \cdot \varphi(S)$$

Dies ist ganz dieselbe Form, wie sie auf Seite 209 gefunden wurde für den allgemeinen integrierenden Factor h , wenn ein specieller h' bekannt war. Ein solcher ist also $1/\vartheta$, den wir erhalten, wenn wir das willkürliche $\varphi(S)$ gleich 1 setzen. Damit haben wir dann zugleich einen integrierenden Factor, der von der speciellen Beschaffenheit des betrachteten Körpers unabhängig ist, was ja für S und mithin auch für $\varphi(S)$ im Allgemeinen nicht der Fall ist. Setzen wir daher:

$$h = \frac{1}{\vartheta} \tag{47}$$

so ist dieses h für alle Naturkörper integrierender Factor von dQ bei reversiblen Processen, so dafs:

$$\frac{dQ}{\vartheta} = dS \tag{48}$$

ein vollständiges Differential wird. Dies ist eine der verschiedenen von CLAUSIUS gefundenen Formen des analytischen Ausdrucks für den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.

Die Schlußfolgerungen, an deren Ziel wir mit der Gleichung (48) gelangt sind, lassen sich auch umkehren. Gesetzt, wir hätten anderweitig erkannt, dafs ϑ integrierender Nenner von dQ ist für alle Naturkörper bei reversiblen Wärmeaustausch, so folgt aus (47) und (44), dafs auch $F = 1/\vartheta$ wird. Wegen der Rolle, die F in (41) spielt, folgt dann für das Verhältniß der Wärmemenge, die zwischen zwei bestimmten Temperaturgrenzen reversibel übergeht, zu der aus ihr gewinnbaren Arbeit, dafs dieses Verhältniß unabhängig ist von der Beschaffenheit der Körper, die wir als Ueberträger benutzen. Daraus würde dann weiter folgen, dafs wir nicht, ohne gleichzeitig Arbeit aufzuwenden, Wärme aus einem kühleren in einen wärmeren Körper überführen können; und andererseits auch, dafs wir keine Arbeit gewinnen können auf Kosten der Wärme, die in den kühleren

Körpern unserer Umgebung enthalten ist; vielmehr nur durch Verwendung eines Theiles derjenigen Wärme, die in wärmeren Körpern steckt, indem wir sie reversibel in kühlere übergehen lassen.

Wie der erste Hauptsatz ist auch der zweite ein durch Induction gefundener Satz, und zwar ein Satz, der in seiner ursprünglichen Form von CARNOT gefunden wurde durch Inductionen, die sich zum Theil auf falsch beurtheilte Fälle beziehen. Das ist ja aber von vornherein kein Beweis gegen die mögliche Richtigkeit der Induction, und wir sahen, daß ein wesentlicher Theil auch bei richtiger Auffassung seine Gültigkeit behält. Es giebt eine ganze Reihe höchst merkwürdiger Beispiele aus der Geschichte der Physik, wo es sich ganz ähnlich verhält. Die Möglichkeit achromatischer Fernrohre ist auch nur entdeckt worden durch eine solche Induction, welche sich auf falsche Prämissen gegründet hat, indem NEWTON eine bestimmte Beziehung zwischen Dispersion und Brechungsverhältniß aufgestellt hatte, die er empirisch gefunden zu haben glaubte. Aus diesem seinem Satze, daß nämlich die Dispersion für alle Körper der Brechung proportional sein sollte, hatte er geschlossen, daß es keine achromatischen Fernrohre geben könne. EULER sagte, das Auge ist ein achromatisches Instrument, folglich kann NEWTON's Regel nicht richtig sein, und er kam zur Erfindung der achromatischen Fernrohre. Obwohl EULER's Voraussetzung, daß das Auge achromatisch sei, ebenso falsch ist, wie die ursprüngliche Voraussetzung von NEWTON, ist doch in diesem Falle trotz zweier falscher Prämissen ein richtiger Schluß hervorgegangen. Wir dürfen also auch beim zweiten Hauptsatz uns nicht daran stoßen, daß CARNOT, der zuerst auf den Weg dieser Schlüsse gekommen ist und zuerst die eigenthümliche Beschränkung in der Verwendbarkeit der Wärme aufgefaßt hat, von der falschen materiellen Theorie der Wärme ausging. Die CARNOT'schen Schlüsse sind nicht deshalb, weil er von einer falschen Prämisse ausgegangen ist, gänzlich falsch. In der That haben sich die Folgerungen aus dieser Unfähigkeit der Wärme, ohne fremde Hülfe zurück zu gehen in die heißen Körper, welche durch die Wärmeleitungs- und Strahlungserscheinungen schon außerordentlich breite, bestätigende Beispiele erhalten haben, sich auch in Bezug auf die mechanische Wärmetheorie bisher so vollständig bestätigt, daß wir kaum daran zweifeln können, daß wir es wirklich mit einem fundamentalen Naturgesetze, was das Wesen der Wärme betrifft, zu thun haben.

Drittes Kapitel.

Anwendungen des zweiten Hauptsatzes.

§ 54. Schlüsse, die specifischen Wärmen beliebiger Körper und die adiabatischen Prozesse betreffend. Allgemeiner Form der Gleichungen.

Wir wollen nun zeigen, wie wir den zweiten Hauptsatz verwerthen können zu Schlüssen in Bezug auf Größen, die eine einfache physikalische Bedeutung haben. Zunächst betrachten wir wieder Systeme, die äußere Arbeit nur leisten gegen einen Oberflächendruck p , der überall denselben Werth hat. Der erste Hauptsatz liefert für solche die Gleichung (3):

$$JdQ = \frac{\partial U}{\partial \vartheta} \cdot d\vartheta + \left(\frac{\partial U}{\partial v} + p \right) \cdot dv \quad (3)$$

wo ϑ und v als die Urvariablen gewählt waren. Hierzu kommt jetzt das durch die Gleichung (48) ausgedrückte Resultat, wo S als Function ebenfalls von ϑ und v betrachtet werden soll.

$$\frac{dQ}{\vartheta} = \frac{\partial S}{\partial \vartheta} \cdot d\vartheta + \frac{\partial S}{\partial v} \cdot dv \quad (49)$$

Die Elimination von dQ aus (3) und (49) giebt:

$$\frac{1}{\vartheta} \cdot \frac{\partial U}{\partial \vartheta} \cdot d\vartheta + \frac{1}{\vartheta} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial v} + p \right) \cdot dv = J \cdot \frac{\partial S}{\partial \vartheta} \cdot d\vartheta + J \frac{\partial S}{\partial v} \cdot dv$$

Da diese Gleichung erfüllt sein muß für alle Verhältnisse von $d\vartheta : dv$, müssen deren Factoren einzeln genommen einander gleich sein, also:

$$\frac{1}{\vartheta} \cdot \frac{\partial U}{\partial \vartheta} = J \cdot \frac{\partial S}{\partial \vartheta}$$

und:

$$\frac{1}{\vartheta} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial v} + p \right) = J \cdot \frac{\partial S}{\partial v}$$

Indem wir die erste dieser Gleichungen nach v , die zweite nach ϑ differenziren und dann subtrahiren, können wir S eliminiren; es resultirt:

$$\frac{\partial U}{\partial v} + p = \vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta}$$

Schon aus dem ersten Hauptsatz hatten wir einen anderen Werth für $\partial U/\partial v$ gewonnen, nämlich aus Gleichung (5):

$$\frac{\partial U}{\partial v} + p = -J \cdot (c - \gamma) \cdot \frac{\frac{\partial p}{\partial v}}{\frac{\partial p}{\partial \vartheta}}$$

Die Gleichsetzung beider Werthe ergibt:

$$-J \cdot (c - \gamma) \frac{\partial p}{\partial v} = \vartheta \cdot \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)^2 \quad (50)$$

Dies ist eine allgemeine Bestimmung, welche, soweit das CARNOT'sche Gesetz gilt, für alle Naturkörper gleicher Weise zutreffen muß. Sie kommt noch hinzu zu der aus dem ersten Hauptsatze folgenden ganz allgemeinen Differentialgleichung (6) für c , γ und p als Functionen von v und ϑ , während aber letztere sich nur auf die Differentialquotienten von c und γ bezog, giebt (50) eine Folgerung für diese Functionen selbst. Uebrigens läßt sich an Stelle der alten Gleichung (6):

$$J \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial v} = -\frac{\partial p}{\partial \vartheta} - J \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left[(c - \gamma) \cdot \frac{\frac{\partial p}{\partial v}}{\frac{\partial p}{\partial \vartheta}} \right] \quad (6)$$

jetzt eine andere, einfachere setzen, welche aus Combination von ihr mit (50) abgeleitet werden kann. Setzt man in (6) für die eckige Klammer auf der rechten Seite den aus (50) folgenden Werth, so kommt:

$$J \frac{\partial \gamma}{\partial v} = -\frac{\partial p}{\partial \vartheta} + \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left[\vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right]$$

oder:

$$J \frac{\partial \gamma}{\partial v} = \vartheta \frac{\partial^2 p}{\partial \vartheta^2} \quad (51)^1$$

¹⁾ Diese Gleichung erhalten wir direct, wenn wir die auf voriger Seite aus dem zweiten Hauptsatz abgeleitete:

$$\frac{\partial U}{\partial v} + p = \vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta}$$

combiniren mit der aus dem ersten Hauptsatz folgenden (4):

$$\frac{\partial U}{\partial \vartheta} = J \cdot \gamma$$

Differenziren wir jene nach ϑ , diese nach v , und subtrahiren, so erhalten wir ebenfalls (51). A. d. H.

Die Gleichung (51) besagt, daß γ mit steigendem Volumen zunimmt proportional der Zunahme von $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ mit der Temperatur. Bei solchen Körpern, bei welchen p eine lineare Function von ϑ , $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ also von ϑ unabhängig ist, ändert sich γ mit v nicht. Dies trifft zu bei den idealen Gasen. Bei diesen wird ferner wegen $p = \frac{R\vartheta}{v}$:

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{R\vartheta}{v^2} \quad \text{und} \quad \frac{\partial p}{\partial \vartheta} = \frac{R}{v}$$

und diese Werthe in (50) eingesetzt giebt:

$$J.(c - \gamma) = R$$

die uns bekannte Gleichung (11). Für vollkommene Gase giebt der zweite Hauptsatz also dieselbe Folgerung wie der erste in Verbindung mit dem experimentellen Resultate $\frac{\partial U}{\partial v} = 0$. Es war voranzusehen, daß der zweite Hauptsatz für sie nichts Neues liefern würde, da ja der allgemeine Werth des integrierenden Factors h aus dem speciellen, für Gase bekannten im vorigen Paragraphen ermittelt wurde.

Von Wichtigkeit ist nun auch, daß die Voraussetzung $\frac{\partial U}{\partial v} = 0$ in Verbindung mit den beiden der Gleichung (50) vorausgehenden Gleichungen, welche die beiden Hauptsätze zum Ausdruck bringen, nothwendig zur Zustandsgleichung eines vollkommenen Gases führt, so daß also für alle anderen Körper $\partial U/\partial v \geq 0$ sein muß. Von jenen beiden Ausdrücken wird nämlich für $\frac{\partial U}{\partial v} = 0$ der eine:

$$p = \vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta}$$

woraus durch Integration folgt:

$$p = \vartheta \cdot \varphi(v) \tag{52}$$

wo $\varphi(v)$ eine Function nur von v ist. Der andere jener Ausdrücke wird:

$$p \frac{\partial p}{\partial \vartheta} = -J.(c - \gamma) \cdot \frac{\partial p}{\partial v}$$

und durch Einsetzen von (52) folgt:

$$[\varphi(v)]^2 = -J.(c - \gamma) \cdot \varphi'(v)$$

Die Integration ergibt:

$$\frac{1}{\varphi(v)} = \frac{v}{J \cdot (c - \gamma)} + \text{Const.}$$

Führen wir eine andere Constante b ein, indem wir setzen:

$$\text{Const.} = - \frac{b}{J \cdot (c - \gamma)}$$

so wird aus (52) nunmehr:

$$p \cdot (v - b) = J \cdot (c - \gamma) \cdot \vartheta \quad (53)$$

Für $p = \infty$ folgt hieraus bei endlicher Temperatur $v = b$; für ideale Gase nimmt man bei $p = \infty$ aber $v = 0$ an; dann folgt $b = 0$ und wir haben in der That das vereinigte MARIOTTE-GAY = LUSSAC'sche Gesetz.

Für die übrigen Naturkörper giebt (50) keine gleich einfache Beziehung zwischen den beiden specifischen Wärmen wie für die Gase. Allgemein ist $\partial p / \partial v$ stets negativ¹⁾, da mit wachsendem Druck das Volumen abnimmt. Ferner ist die rechte Seite von (50) wesentlich positiv, so daß daraus folgt, daß auch die Gröfse $(c - \gamma)$, der Unterschied: specifische Wärme bei constantem Druck vermindert um diejenige bei constantem Volumen, für alle Körper nothwendig positiv sein muß.

Zur numerischen Berechnung formt man zweckmäfsig (50) so um, daß v als Function von p und ϑ aufgefaßt wird.²⁾ Geschieht dies, dann wird:

¹⁾ Dies gilt für stabile Zustände. Für labile (Sprengstoffe) kann positives dp auslösend eine Volumenvergrößerung bewirken. A. d. H.

²⁾ Dieser Umformung ist zu Grunde zu legen die aus der Zustandsgleichung für den betreffenden Körper:

$$f(p, v, \vartheta) = 0$$

folgende Differentialgleichung:

$$\frac{\partial f}{\partial p} dp + \frac{\partial f}{\partial v} dv + \frac{\partial f}{\partial \vartheta} \cdot d\vartheta = 0$$

Aus ihr ergibt sich, wenn p wie in (50) als Function von v und ϑ betrachtet wird:

$$\frac{\partial p}{\partial v} = - \frac{\partial f / \partial v}{\partial f / \partial p} \quad \text{und} \quad \frac{\partial p}{\partial \vartheta} = - \frac{\partial f / \partial \vartheta}{\partial f / \partial p}$$

Für die neu einzuführende Auffassung von v als Function von p und ϑ wird:

$$\frac{\partial v}{\partial p} = - \frac{\partial f / \partial p}{\partial f / \partial v} \quad \text{und} \quad \frac{\partial v}{\partial \vartheta} = - \frac{\partial f / \partial \vartheta}{\partial f / \partial v}$$

$$- J \cdot (c - \gamma) \cdot \frac{\partial v}{\partial p} = \vartheta \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right)^2 \quad (54)$$

$\partial v / \partial p$ ist gegeben durch die cubische Compressibilität, $\partial v / \partial \vartheta$ durch den thermischen Ausdehnungscoefficienten. Sind beide experimentell bekannt, so kann also der Unterschied der beiden specifischen Wärmen für die betreffende Substanz berechnet werden; er wird sich im Allgemeinen als Function der Temperatur ergeben.¹⁾ Für diejenigen Körper, deren Volumen nicht in so starkem Mafse veränderlich ist, wie bei den Gasen, ist man zwar nicht experimentell so weit gekommen, das man das Verhältnifs der specifischen Wärmen mit Genauigkeit direct bestimmen könnte; selbst durch die Schallgeschwindigkeit ist es nur schwierig und unsicher möglich. Eine Prüfung der Formel (54) hat sich daher nur mit geringer Sicherheit bei flüssigen und festen Körpern ausführen lassen; indessen ist es immerhin von Wichtigkeit, das man eine solche von anderen Voraussetzungen unabhängige Weise hat, eine Beziehung zwischen den beiden specifischen Wärmen aus dem zweiten Hauptsatze herauszulesen.

Aus Gleichung (54) folgt wieder wie aus (50), das im Allgemeinen $c > \gamma$ sein mufs. Höchstens kann $c = \gamma$ sein, wenn nämlich $\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = 0$ ist; das tritt ein, wenn das Volumen v für gewisse Temperaturen ein Maximum oder Minimum ist, wie bei Wasser für $+ 4^\circ \text{C}$, wo v als Function von ϑ ein Minimum ist. In der That sind ja Aenderungen bei constantem Druck bei 4°C für Wasser zugleich solche bei constantem Volumen, so das c identisch gleich γ wird.

Es sollen noch die adiabatischen Zustandsänderungen eines solchen Systems einer Betrachtung unterzogen werden. Gehen wir aus von der Gleichung (3):

$$J dQ = \frac{\partial U}{\partial \vartheta} d\vartheta + \left(\frac{\partial U}{\partial v} + p \right) dv$$

Hieraus ergibt sich, das die in (50) vorkommenden Ableitungen $\frac{\partial p}{\partial v}$ und $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ jetzt zu ersetzen sind durch:

$$1 / \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right) \quad \text{bzw. durch:} \quad - \left(\frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right) / \left(\frac{\partial v}{\partial p} \right) \quad \text{A. d. H.}$$

¹⁾ Siehe z. B. CLAUSIUS, Mech. Wärmethorie 1876, Bd. I, p. 190 ff.

und führen, was für die folgenden Betrachtungen günstiger ist, auch hier ϑ und p als unabhängige Variable ein, so ist zu setzen:

$$dv = \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \cdot d\vartheta + \frac{\partial v}{\partial p} \cdot dp$$

und es wird:

$$JdQ = \left\{ \frac{\partial U}{\partial \vartheta} + \left(\frac{\partial U}{\partial v} + p \right) \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right\} d\vartheta + \left(\frac{\partial U}{\partial v} + p \right) \frac{\partial v}{\partial p} dp$$

Wo aber für U noch die ältere Auffassung als Function von ϑ und v geblieben und noch durch die neue zu ersetzen ist. Ebenso wie aus Gleichung (3) folgte, daß der Factor von $d\vartheta$ gleich $J \cdot \gamma$ war, so folgt hier, daß dieser Factor gleich $J \cdot c$ ist, was auch aus den der Gleichung (50) vorhergehenden Ausdrücken ausgerechnet werden könnte. Ferner war nach dem letzten dieser Ausdrücke:

$$\frac{\partial U}{\partial v} + p = -J(c - \gamma) \frac{\frac{\partial p}{\partial v}}{\frac{\partial \vartheta}{\partial v}}$$

$\frac{\frac{\partial p}{\partial v}}{\frac{\partial \vartheta}{\partial v}}$ wird bei Einführung von ϑ und p als unabhängige Variablen

gleich $-\frac{1}{\frac{\partial v}{\partial \vartheta}}$; also wird:

$$\frac{\partial U}{\partial v} + p = J \frac{c - \gamma}{\frac{\partial \vartheta}{\partial v}}$$

und die den ersten Hauptsatz ausdrückende Gleichung:

$$dQ = c d\vartheta + (c - \gamma) \frac{\frac{\partial p}{\partial v}}{\frac{\partial \vartheta}{\partial v}} dp$$

Wollen wir nun adiabatische Zustandsänderungen betrachten, so ist $dQ = 0$ zu setzen, und es ergibt sich eine Differentialgleichung für ϑ als Function von p , welche charakteristisch ist für adiabatische Prozesse bei dem betreffenden Körper:

$$\frac{d\vartheta}{dp} = -\frac{c - \gamma}{c} \cdot \frac{\frac{\partial v}{\partial p}}{\frac{\partial \vartheta}{\partial p}} \quad (55)$$

Nun haben wir schon vorhin aus dem zweiten Hauptsatze schliessen können, daß $(e - \gamma)$ stets positiv oder höchstens nur gleich Null sein kann; ebenso ist e selbstverständlich positiv. Dagegen ist $\partial v / \partial p$ nothwendig negativ, wie schon vorhin benutzt. Die ganze rechte Seite der vorstehenden Gleichung hat also das Vorzeichen von $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$ oder dasjenige der thermischen Volumenänderung. Im Allgemeinen nimmt nun das Volumen der Körper bei Erwärmung zu. Dann muß also auch $d\vartheta/dp$ positiv sein, d. h. bei adiabatischer Druckvermehrung oder Compression tritt Erhitzung auf. Nimmt aber bei Erwärmung das Volumen der Substanz ab, wie für Wasser zwischen 0 und 4° C, so muß auch $d\vartheta/dp$ negativ sein. Daraus folgt der wichtige Reciprocitätssatz: Wenn Körper beim Erwärmen sich dehnen, werden sie kühler bei Dehnung und umgekehrt.¹⁾

Zunächst sollen nun die Gleichungen, in welchen die beiden Hauptsätze ihren Ausdruck finden, in etwas allgemeinerer Form abgeleitet werden, indem über die Wahl der zweiten Zustandsvariablen neben der Temperatur ϑ noch keine Bestimmung getroffen werden soll; sie möge mit x bezeichnet werden. Aendern sich die Variablen um $d\vartheta$ und dx , so muß dem betrachteten System eine Wärmemenge dQ zugeführt werden, deren Werth allgemein ausgedrückt werden kann in der Form:

$$dQ = \mathfrak{C} d\vartheta + \mathfrak{X} dx \tag{56}$$

wo \mathfrak{C} und \mathfrak{X} Functionen von ϑ und x sind, deren physikalische Bedeutung meist einfach angebbar ist. Es braucht nur an die Gleichungen (3) (4) (5) erinnert zu werden. Der erste Hauptsatz sagt aus, daß bei äußerer Arbeitsleistung nur gegen den Druck p :

$$JdQ = dU + pdv = \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta} + p \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right) d\vartheta + \left(\frac{\partial U}{\partial x} + p \frac{\partial v}{\partial x} \right) dx \tag{57}$$

¹⁾ Die Gleichung (55) in der aus Combination mit (54) hervorgehenden Form:

$$\frac{d\vartheta}{dp} = \frac{\vartheta}{J \cdot c} \cdot \frac{\partial v}{\partial \vartheta}$$

ist durch Versuche von JOULE bestätigt worden. Siehe KIRCHHOFF, Theorie der Wärme, herausgegeben von PLANCK 1894, p. 81. Es ist von historischem Interesse, daß HELMHOLTZ in seiner Abh. über die Erhaltung der Kraft die damals noch ungenügend bewiesene Schlußfolgerung aus dem CARNOT'schen Princip, daß Wasser zwischen 0 und 4° C sich durch adiabatische Compression abkühlen müsse, für unwahrscheinlich hielt. Ges. Abh. Bd. I, p. 39. A. d. II.

Mithin ist:

$$\frac{\partial U}{\partial \vartheta} + p \frac{\partial v}{\partial \vartheta} = J. \mathfrak{C} \quad (58a)$$

$$\frac{\partial U}{\partial x} + p \frac{\partial v}{\partial x} = J. \mathfrak{X} \quad (58b)$$

Differentiation der ersten dieser Gleichungen nach x , der zweiten nach ϑ , und Subtraction giebt:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(p \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right) - \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(p \frac{\partial v}{\partial x} \right) = J. \left(\frac{\partial \mathfrak{C}}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial \vartheta} \right)$$

oder:

$$\frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial \vartheta} - \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} = J. \left(\frac{\partial \mathfrak{C}}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial \vartheta} \right) \quad (59)$$

Hierzu kommt nun der zweite Hauptsatz mit der Aussage, daß dQ/ϑ ein vollständiges Differential = dS sei:

$$\frac{dQ}{\vartheta} = \frac{\partial S}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{\partial S}{\partial x} dx$$

Hieraus und aus (57) folgt:

$$\frac{1}{\vartheta} \left(\frac{\partial U}{\partial \vartheta} + p \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right) = J. \frac{\partial S}{\partial \vartheta}$$

$$\frac{1}{\vartheta} \left(\frac{\partial U}{\partial x} + p \frac{\partial v}{\partial x} \right) = J. \frac{\partial S}{\partial x}$$

und ebenso, wie aus (58a) und (58b) sich (59) ergab, wird jetzt:

$$\frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial \vartheta} - \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} = - \frac{1}{\vartheta} \cdot \left(\frac{\partial U}{\partial x} + p \frac{\partial v}{\partial x} \right)$$

oder bei Benutzung von (58b):

$$\frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial \vartheta} - \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} = - J. \frac{\mathfrak{X}}{\vartheta} \quad (60)$$

Diese Gleichung ist sehr vielfältiger Anwendungen fähig.¹⁾ Aus (59) und (60) läßt sich dann noch combiniren:

$$\frac{\partial \mathfrak{C}}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial \vartheta} = - \frac{\mathfrak{X}}{\vartheta} \quad (60a)$$

¹⁾ Solche werden gemacht im folgenden Paragraphen, ferner in § 70 zur Ableitung der Gl. (60*). Besonders erwähnt werde auch noch die Anwendung auf Dehnung eines Drahtes, wie bei KIRCHHOFF, Vorlesungen, herausgeg. von M. PLANCK, p. 82. A. d. H.

§ 55. Anwendung auf Aenderungen des Aggregatzustandes.

Von diesen Gleichungen sollen Anwendungen gemacht werden, die sich auf die Veränderung des Aggregatzustandes beziehen. Wir betrachten wiederum die Masseneinheit einer Substanz; aber ein Theil derselben befinde sich etwa in flüssigem Aggregatzustande, ein anderer im dampfförmigen. Wir wollen zusehen, ob wir den Bruchtheil der Masseneinheit, welcher sich im flüssigen Zustande befindet, als die Variable x wählen dürfen; der dampfförmige Bruchtheil wäre dann gleich $1 - x$. Soll x neben ϑ willkürlich sein, so muß eine Veränderung von ϑ den Werth von x unbeeinflusst lassen, d. h. Temperaturänderung darf nicht Verwandlung von Flüssigkeit in Dampf oder umgekehrt zur Folge haben. Dies kann dadurch erreicht werden, daß gleichzeitig mit ϑ auch der dem dampfförmigen Theile zur Verfügung stehende Raum geändert wird; und zwar so, daß der Dampf für die jedesmalige Temperatur den entsprechenden Raum gerade mit Sättigung erfüllt. Wäre der Raum kleiner, so müßte Condensation eintreten; wäre er größer, Verdampfung; beides soll ausgeschlossen sein. Wenn demnach der Dampf stets gesättigt sein muß, so muß das Volumen des dampfförmigen Antheiles durch solche Druckänderungen variirt werden, daß gerade immer der Druck gleich ist demjenigen des gesättigten Dampfes bei der betreffenden Temperatur. Damit ist p vollkommen festgelegt als Function lediglich von ϑ , unabhängig von x . Es wird also $\frac{\partial p}{\partial x} = 0$ und statt $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$ ist zu schreiben $\frac{dp}{d\vartheta}$. Das Gesamtvolumen dagegen ist außer von ϑ auch noch abhängig von der Menge des dampfförmigen Antheiles, also auch von x . Bezeichnen wir mit v_0 das spezifische Volumen der Flüssigkeit, mit v_1 dasjenige des Dampfes, das sind also die Volumina je einer Masseneinheit, so ist das Gesamtvolumen der betrachteten, aus beiden Zuständen zusammengesetzten Masseneinheit:

$$v = x \cdot v_0 + (1 - x) \cdot v_1$$

Hier sind die v_0 und v_1 noch Functionen der Temperatur, aber unabhängig von x ; es wird daher:

$$\frac{\partial v}{\partial x} = v_0 - v_1$$

Die linken Seiten der Gleichungen (59) und (60) werden also:

$$\frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial \vartheta} - \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{dp}{d\vartheta} \cdot (v_1 - v_0) \quad (61)$$

Für \mathfrak{X} läßt sich sogleich eine einfache physikalische Bedeutung angeben. Führen wir dem Gemenge Wärme zu, halten aber dabei die Temperatur constant, so verdampft ein Theil der Flüssigkeit. Die zugeführte Wärmemenge nennen wir die latente Wärme des Dampfes; bezogen auf das Verdampfen einer Masseneinheit soll sie mit L bezeichnet werden. Für das Verdampfen einer kleinen Menge ε ist $dx = -\varepsilon$ und die Gleichung (56) giebt für $d\vartheta = 0$ die zugeführte Wärmemenge:

$$dQ = -\mathfrak{X} \cdot \varepsilon$$

woraus ersichtlich ist, daß der Factor von ε die latente Wärme der Masseneinheit bedeutet:

$$-\mathfrak{X} = L \quad (62)$$

Nunmehr erhalten wir aus (60) und (61) die Beziehung:

$$\frac{dp}{d\vartheta} \cdot (v_1 - v_0) = J \cdot \frac{L}{\vartheta} \quad (63)$$

Die Spannung p des gesättigten Dampfes ist für viele Substanzen, insbesondere für Wasserdampf, gemessen worden bei verschiedenen Temperaturen. Indessen ist es ziemlich unsicher, aus einer solchen Reihe von Zahlen, die natürlich immer kleine Beobachtungsfehler in sich enthalten, den Differentialquotienten genau herzuleiten, weil wir da kleine Differenzen von relativ großen Zahlen zu bilden haben. Wenn es nicht gelingt, eine Formel aufzustellen, welche den empirisch gefundenen Gang der Function mit größerer Genauigkeit für lange Strecken wiedergiebt — und das ist auch beim Wasserdampf noch nicht der Fall — dann ist die Ermittlung des Differentialquotienten schwierig. Nehmen wir jedoch den Werth von $dp/d\vartheta$ als in dieser Weise einigermaßen bekannt an. Auch die latente Wärme mancher Dämpfe kennt man aus Versuchen von REGNAULT, gut auch das specifische Volumen v_0 der Flüssigkeit, schlecht aber dasjenige v_1 des Dampfes. Man kann daher die Formel (63) brauchen zur Berechnung des letzteren aus den übrigen Größen.¹⁾

Auf der Flüssigkeit lastet nur der Druck p ; ihre maximale Dampfspannung für die betreffende Temperatur ϑ ist gleich diesem Druck p ; daraus folgt, daß ihre Temperatur diejenige des Siede-

¹⁾ Eine solche Berechnung hat CLAUSIUS ausgeführt und gute Uebereinstimmung gefunden mit direct von FAIRBAIRN und TATE gemessenen Werthen. Siehe CLAUSIUS, Mechan. Wärmethorie, Bd. I, 1876, p. 159. A. d. H.

punktes ist. Dies erkennt man auch folgendermaßen. Halte ich Temperatur und Druck constant, indem jederzeit dem neugebildeten Dampf Raum gegeben wird, so ruft jede Wärmezufuhr ohne Weiteres Dampferzeugung hervor und wird vollständig zu dieser benutzt. Nach dieser Ueberlegung können wir leicht die Vorstellung von p als Function von ϑ umkehren, und haben dann ϑ als den Siedepunkt für den als willkürlich variabel betrachteten Druck p . Entsprechend schreiben wir:

$$\frac{d\vartheta}{dp} = \frac{\vartheta}{J \cdot L} \cdot (v_1 - v_0) \quad (63a)$$

Es hat also $d\vartheta/dp$ dasselbe Vorzeichen wie $(v_1 - v_0)$. Für alle Substanzen ist das specifische Volumen des Dampfes größer als dasjenige der Flüssigkeit und dementsprechend steigt der Siedepunkt mit wachsendem Druck, wie schon lange bekannt.

Nun aber lassen sich alle Ueberlegungen auch anwenden auf den Proceß des Schmelzens. L ist dann die Schmelzwärme der Masseneinheit, v_0 das specifische Volumen der festen, v_1 der flüssigen Substanz. Bei der ursprünglichen Auffassung von p als Function von ϑ muß der Druck stets ein solcher sein, daß jede Wärmezufuhr bei constantem ϑ und p Schmelzen eines Theiles hervorruft und ausschließlich hierzu verbraucht wird; andererseits muß bei jeder Wärmeentziehung ein Theil erstarren. ϑ ist also die Temperatur, bei welcher ohne Weiteres der Uebergang möglich ist, d. h. der Schmelzpunkt, und bei Umkehr der Auffassung betrachten wir diesen als Function des Druckes. Die Gleichung (63a) giebt an, daß durch Verschiedenheit von v_0 und v_1 in der That eine solche Abhängigkeit der Schmelztemperatur vom Druck bedingt ist. Das war eine der überraschendsten Folgerungen aus dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie, welche zuerst von JAMES THOMSON, dem Bruder von WILLIAM THOMSON, gezogen wurde. In Bezug auf das Wasser schloß er aus dem Umstande, daß das specifische Volumen v_0 von Eis größer ist, als dasjenige v_1 von Wasser bei 0° , es müsse der Schmelzpunkt des Eises sinken mit steigendem Druck, während man ihn bis dahin als constant angesehen hatte. Sein Bruder WILLIAM stellte dann Versuche an und zeigte, daß jene Folgerung richtig war, und daß auch die Aenderung des Schmelzpunktes aus der Formel der Größe nach richtig berechnet werden kann. Sie ist nur sehr gering; eine Atmosphäre Drucksteigerung bringt ein Sinken des Gefrierpunktes von noch

nicht ganz $0,01^{\circ}$ hervor; aber sie läßt sich doch durch feine Messungen hinreichend genau bestimmen.¹⁾

Eine Reihe eigenthümlicher Phänomene, die das schmelzende Eis zeigt, hängt hiermit zusammen. Drückt man zwei Eisstücke von der Temperatur 0° aneinander, so wird durch den Druck an der Berührungsstelle der Schmelzpunkt erniedrigt, das Eis kann sich dort nicht mehr als solches halten und es muß ein Theil von ihm schmelzen. Dabei wird nun im entstehenden Schmelzwasser latente Wärme gebunden und die Temperatur des Eises an der Druckstelle sinkt unter 0° . Das etwa schon vorher zwischen den beiden Eisstücken vorhandene Wasser und dasjenige, welches an der Druckstelle durch Abschmelzen entsteht, wird von dem Druck der beiden Eisstücke gegen einander nicht betroffen; es kann sich daher auch nicht unter 0° abkühlen, ohne zu gefrieren. Es wird daher in Berührung mit dem Eis, welches an der gepressten Stelle kälter als 0° ist, erstarren, und so werden die beiden Eisstücke an einander geheftet. Das ist die Erklärung der von FARADAY entdeckten Regelation des Eises. Durch stärkeren Druck, z. B. in der hydraulischen Presse, kann man kleingestofenes Eis wieder zu einer zusammenhängenden Masse zusammenpressen. Dabei spalten die einzelnen Stücke zuerst aus einander, weil sie sich nicht ohne Gestaltänderung fügen können und vereinigen sich wieder durch Regelation in jede beliebige vorgeschriebene Form. Im Großen geht dieser Proceß in den Gletschern vor sich, deren Eis aus zusammengepresstem, mit Schmelzwasser durchtränktem Firnschnee entsteht, und daher eine körnige Structur hat, zwischen den Körnern wassergefüllte Spalten einschließend. In tieferen Theilen der Gletscher, in Tiefe von Hunderten von Fuß, herrscht ein sehr hoher Druck und entsprechend ein tieferer Gefrierpunkt, so daß fort-dauernd Wasser aus Eis neu erzeugt wird, herausickert durch die feinen Spalten, wo es, vom Druck befreit, wieder gefriert. So kann die große Masse des Gletschers jede Vertiefung der Thäler ausfüllen und kann auch zusammenhängend langsam herabfließen. Wo Unebenheiten des Weges, den er zu passiren hat, den Strom hemmen und größeren Druck hervorrufen, tritt in Folge des letzteren, wie unter der Presse, vor dem Hinderniß Schmelzen und Regelation an den Druckstellen der Eiskörner ein, so daß die Eismasse zusammenhängend sich solchen Unebenheiten anfügt und sie umfließt.

¹⁾ Siehe die Tabelle bei CLAUSIUS, *Mechan. Wärmetheorie*, Bd. I, 1876, p. 174. A. d. H.

In dieser Weise bildet der Gletscher einen sehr zähen Strom, der sich den Windungen seines Bettes vollkommen anschließen kann, in Tagen und Wochen freilich nur kurze Strecken zurücklegend. An Abstürzen, wo das Eis einer Zerrung und brechenden Kräften unterworfen ist, zerreißt es und die zersprungenen Massen bewegen sich cascadenähnlich abwärts, um sich am Fusse durch Regulation wieder zu einem continuirlichen Strome zu vereinigen. Die Erklärung dieser Phänomene ist die Gefrierpunktserniedrigung durch Druck, welche durch die mechanische Wärmetheorie entdeckt worden ist; dieser Erfolg derselben hat nicht wenig dazu beigetragen, die Ueberzeugung von ihrer Richtigkeit zu befestigen.

Wasser dehnt sich beim Gefrieren aus, so daß Eis das größere spezifische Volumen hat: $v_0 > v_1$. Allgemein hängt der Aenderungssinn des Schmelzpunktes bei steigendem Druck von dem Sinne des Unterschiedes $v_1 - v_0$ ab. Die größere Mehrzahl der Stoffe zieht sich beim Erstarren zusammen; entsprechend steigt ihr Gefrierpunkt mit dem Druck, und bei ihnen werden die Flüssigkeiten, im Gegensatz zum Eis, fest gemacht durch Druckanwendung.¹⁾ Diese Frage muß auch einen großen Einfluß haben in der Geophysik auf unsere Vorstellungen von dem früheren Zustande der Erde. Nach einigen der bisher vorliegenden Versuche scheinen allerdings manche der Silicate, welche die Hauptmasse des Erdkörpers bilden, im festen Zustande ein größeres Volumen zu haben als im flüssigen. Aber diese wenigen Beobachtungen sind unsicher, die geschmolzenen Massen so zäh, daß man nicht sicher sein kann, daß der schwerere Aggregatzustand in dem leichteren untersinken würde. Würden wir annehmen, daß die Substanzen des Erdkörpers sich in der That in dieser Beziehung wie das Wasser verhielten, so würde folgen, daß zweifellos die Oberfläche zuerst hat fest werden müssen, da sie sich nicht nur am schnellsten aus dem heiß-flüssigen Zustande abkühlte, sondern, da sie auch wegen des geringsten Druckes am leichtesten fest werden konnte, wie es beim Wasser der Fall ist. Die erstarrte Kruste wäre dann auch, weil leichter, dauernd an der Oberfläche geblieben, wie Eis auf Wasser. Anders aber würde die Sache liegen, wenn die Substanzen des Erdkörpers sich wie die meisten Substanzen beim Erstarren zusammenziehen. Dann würde Druck

¹⁾ So bei Versuchen von BUNSEN; siehe KIRCHHOFF, Wärmetheorie, herausgegeben von PLANCK, p. 104. A. d. H.

das Festwerden befördern, und es wäre wenigstens denkbar, daß der Kern der Erde, der dem größten Druck ausgesetzt ist, früher erstarrt wäre, als die Oberfläche. Jedenfalls würden aber dann, wenn an der Oberfläche in Folge der stärkeren Abkühlung zuerst Erstarrung eingetreten wäre, die fest gewordenen Theile schollenweise in die Tiefe gesunken sein.¹⁾ (Vergl. die Ueberlegungen zu Anfang von § 36.) Das Erdinnere könnte dann auch jetzt in Folge des höheren Druckes in überhitzt-festem Zustande sein, welcher überall schmilzt und flüssig wird, wo der Druck aufgehoben wird durch irgend welche Verschiebungen und Brüche in den oberen Schichten.²⁾ Die beobachtete Starrheit des Erdkörpers, wie sie z. B. bei dessen Fluthbewegungen, den „körperlichen Gezeiten“ zur Geltung gelangt, kommt nach WILLIAM THOMSON derjenigen des Gußstahles gleich, was mit der Annahme eines flüssigen Innern schwer vereinbar ist. Und die vulkanischen Erscheinungen würden sich in einfacher Weise erklären bei Annahme eines Erdkernes, der trotz seiner hohen Temperatur fest wäre, dadurch, daß gelegentlich durch Aenderung der mechanischen Form der Druck erleichtert wird und die dann geschmolzenen Massen durch den Druck der umgebenden herausgeworfen werden.³⁾ So hängen die kleinen Veränderungen des Schmelzpunktes mit großen und wichtigen Problemen zusammen.

§ 56. Anwendung auf die specifische Wärme der gesättigten Dämpfe.

Bisher haben wir nur die Gleichung (60) angewandt; nun wollen wir auch (59) benutzen. Die Bedeutung der in ihr vorkommenden Function \mathcal{C} ist aus der Gleichung (56) ersichtlich. \mathcal{C} ist das Verhältniß von zuzuleitender Wärme dQ zu einer gegebenen Temperaturänderung $d\vartheta$, wenn gleichzeitig $dx = 0$, d. h. Dampf weder

¹⁾ Aehnliche Vorgänge hat DUTTON beobachtet an den Lavaseen des Kilauea auf Hawaii; U. S. Geological Survey, Annual Report 1883, p. 106.

A. d. H.

²⁾ ARRHENIUS (Geol. Fören., Stockholm, Förh. 22, p. 395, 1900) macht darauf aufmerksam, daß die Temperatur im Erdinnern vermuthlich schon bei 300 km Tiefe die kritische Temperatur aller bekannter Körper übersteigen werde; daß aber heisse „Gase“ unter so hohem Druck sich in Bezug auf ihre Zähigkeit und Zusammendrückbarkeit wie sehr starre Körper verhalten müssen. A. d. H.

³⁾ Ueber die vermuthliche Rolle des Wassers macht ARRHENIUS ebenfalls eine sehr interessante Hypothese.

A. d. H.

neu entsteht, noch sich condensirt. dQ setzt sich dann zusammen aus der Wärmemenge, welche wir zur Temperatursteigerung in dem vorhandenen flüssigen Quantum x brauchen, und der entsprechenden für die vorhandene Dampfmenge $(1 - x)$. Dabei soll der Dampf aber stets gesättigt bleiben, so daß mit der Temperatursteigerung zugleich der Druck wächst, und Volumenverminderung vorgenommen werden muß. Denn wenn wir die Temperatur eines gesättigten Dampfes steigern, so würde er zunächst überhitzt sein, wenn wir nicht auch gleichzeitig sein Volumen verringern. Nur dann wird er im Zustande der Sättigung erhalten bleiben. Wir führen nun die „specifische Wärme des gesättigten Dampfes“ ein als das Verhältniß von Wärmezufuhr zu Temperaturerhöhung, wenn gleichzeitig der Dampf stets auf dem Sättigungspunkte bleibt. Sie ist ersichtlich weder mit der specifischen Wärme bei constantem Druck, noch mit derjenigen bei constantem Volumen identisch. Nennen wir sie h , so wäre dem dampfförmigen Theile zuzuführen die Wärmemenge $h \cdot (1 - x) d\vartheta$. Die unter den angegebenen Verhältnissen zunehmende specifische Wärme der Flüssigkeit, die wir mit c bezeichnen wollen, ist ebenfalls streng genommen nicht die gewöhnlich beobachtete bei constantem Druck. Indessen ist man berechtigt die kleine Abweichung in Folge der Druckschwankungen zu vernachlässigen, da man auch meist die Variation der specifischen Wärme mit der Temperatur vernachlässigt. Beim Wasser hat die Inconstanz der specifischen Wärme zwischen 0° und 100° zur Folge, daß man verschiedene Definitionen für die Calorie erhält, je nachdem man als solche betrachtet die Wärmemenge, welche 1 kg Wasser von 0° auf 1° erwärmt, oder aber die Gesamtwärme für Erhitzung von 0° auf 100° dividirt durch 100, wie BUNSEN gethan hat.¹⁾ Je nachdem erhält man z. B. für die Schmelzwärme (L) des Eises ungefähr 79,2 oder etwas über 80 Calorien pro Kilogramm. Mit demselben Recht, wie nun für gewöhnlich die Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur vernachlässigt wird, kann dies auch für die Abhängigkeit vom Druck geschehen und wir können also auch in unserem Falle die specifische Wärme der Flüssigkeit, wie sie ohne Weiteres zur Beobachtung kommt, als c nehmen. Dann ist dem flüssigen Theile zuzuführen die Wärmemenge $c \cdot x \cdot d\vartheta$, und insgesamt ist der Masse bei Temperatursteigerung zuzuleiten, wenn gleichzeitig das x unverändert bleibt:

$$dQ = [c \cdot x + h \cdot (1 - x)] d\vartheta$$

¹⁾ Siehe hierüber die Anmerkung auf p. 17.

Nach dem, was oben über die Bedeutung von \mathfrak{C} gesagt wurde, ist mithin:

$$\mathfrak{C} = c \cdot x + h(1 - x)$$

und:

$$\frac{\partial \mathfrak{C}}{\partial x} = c - h$$

Die aus (59) und (60) combinirte Gleichung (60a) ergibt daher, unter Benutzung von (62):

$$c - h + \frac{\partial L}{\partial \vartheta} = \frac{L}{\vartheta}$$

oder:

$$h = c - \frac{L}{\vartheta} + \frac{\partial L}{\partial \vartheta} \quad (64)$$

Aus dieser Formel kann h berechnet werden, wenn man c und L und auch die Abhängigkeit des L von ϑ kennt. Principiell läßt sich diese Gleichung ebenso auch auf den Uebergang aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand anwenden. h und c sind dann die spezifische Wärme der flüssigen bezw. der festen Substanz, wenn sie unter solchem Druck gehalten werden, daß immer unmittelbar der eine Zustand in den anderen übergehen kann; die Abweichungen von den spezifischen Wärmen im gewöhnlichen Sinne werden verhältnißmäßig klein sein. Aber die Aenderung der latenten Wärme mit der Temperatur des Gefrierpunktes, welche in meßbarem Grade nur durch großen Druck hervorgebracht werden kann, ist noch nicht bekannt, so daß man einen experimentellen Werth für $\partial L / \partial \vartheta$ nicht in die Formel einführen kann, wie es bei den Dämpfen möglich ist. Für Wasserdampf haben die Versuche ergeben, daß gesetzt werden kann:

$$L = 606 - 0,695 \cdot t^0$$

wo t die Temperatur in Celsiusgraden ist. Wenn wir das übertragen auf die absolute Temperatur, so wird die Formel:

$$L = 795,7 - 0,695 \cdot \vartheta$$

Setzen wir c constant = 1, so wird nach (64) für Wasserdampf:

$$h = 1 - \frac{795,7}{\vartheta} \quad (64a)$$

Dies ergibt bei 0°C für gesättigten Wasserdampf $h = -1,916$; bei 50°C ist $h = -1,465$; bei 100° ist $h = -1,133$ und so weiter abnehmende absolute Werthe, aber immer negative bis zu $\vartheta = 795,7$, d. h. $522,7^\circ \text{C}$. Wir haben also das merkwürdige Resultat einer

negativen specifischen Wärme, d. h. Wärmezufuhr und damit verbundene Temperaturänderung haben entgegengesetzte Vorzeichen. Das ist aber die Folge der eigenthümlichen Festsetzung der Umstände, unter denen die specifische Wärme des Dampfes zu verstehen ist, daß er nämlich stets im Zustande der Sättigung bleiben soll. Ich denke mir festgehalten, daß ich eine bestimmte Temperatursteigerung hervorrufen will. Diese erreiche ich bei unverändertem Volumen durch Zufuhr einer Wärmemenge q_1 . Um Ueberhitzung zu vermeiden, muß dann, wie oben schon auseinandergesetzt, der Dampf comprimirt werden; dabei würde adiabatische Erwärmung eintreten, welche ich aber durch Ableitung einer Wärmemenge q_2 verhindere. Auf diese Weise erreiche ich die beabsichtigte Temperaturerhöhung, ohne die Sättigung aufzuheben. Insgesamt ist dabei zuzuführen die Wärmemenge $dQ = q_1 - q_2$; und nun ist ersichtlich, daß man von vornherein nicht sagen kann, ob q_1 oder q_2 größer ist, ob also dQ positiven oder negativen Werth hat. Beim Wasserdampf soll nach (64a) das letztere der Fall sein, d. h. bei ihm muß insgesamt bei der Temperaturerhöhung Wärme entzogen werden, wenn der Dampf gesättigt bleiben soll. Erwärmung, Volumenverminderung, Wärmeentziehung treten also nothwendig mit einander verbunden auf beim Wasserdampf, und umgekehrt Abkühlung, Ausdehnung, Wärmezufuhr. In den vorstehenden Ueberlegungen sind wir von Temperatursteigerung als nach Verlangen beabsichtigt ausgegangen; statt dessen können wir jetzt auch die Volumenveränderung als das Willkürliche auffassen. Dann verhält sich Wasserdampf so, daß bei Compression die adiabatische Temperaturerhöhung mehr als hinreicht, ihn auch in dem verkleinerten Volumen vor Condensation zu bewahren, ihn vielmehr überhitzt, so daß außerdem noch Wärme entzogen werden muß. Bei Ausdehnung aber ist die adiabatische Abkühlung so stark, daß sie auch in dem vergrößerten Volumen Condensation hervorrufen würde, wenn man nicht noch Wärme zuführt. Die Folge davon ist, daß Nebelbildung eintritt, wenn man gesättigten Wasserdampf sich ausdehnen läßt, ohne ihm Wärme zuzuführen. Das ist in der That das, was man beobachtet, z. B. beim Ausströmen von Dampf in Form eines Strahles. Damit hängt zusammen ein Unterschied, den zuerst die Arbeiter an Dampfmaschinen bemerkten. Sie fanden, daß im Allgemeinen heiße Gase und auch überhitzter trockener Wasserdampf keine intensiven Verbrennungserscheinungen des menschlichen Körpers hervorrufen, daß dagegen ausströmender gesättigter Wasserdampf große und schwere Brandblasen hervorbringe. Im

Allgemeinen führen die Gase bei ihrer geringen Dichtigkeit dem menschlichen Körper keine großen Wärmemengen zu, wenn sie an ihm nur vorüberstreichen. Gerade so verhält sich auch überhitzter Dampf. Gesättigter Wasserdampf aber bildet, ins Freie gelassen, heisse Nebel, deren Tröpfchen an der Haut benetzend anhaften und Verbrühen hervorrufen, obwohl die Temperatur oft niedriger sein kann als die von trockenem überhitztem Dampf. Indessen traten, wie man fand, manchmal beim Ausströmen des Dampfes aus sehr engen Oeffnungen die Verbrennungserscheinungen nicht ein, während sie zu erwarten waren. Dabei kommt aber in Betracht, daß Dampf, wenn er unter großem Druck und mit großer Geschwindigkeit aus sehr engen Oeffnungen ausströmt, Wärme gewinnt durch Reibung und dadurch zum Theil die Nebel wieder gelöst und die klare Beschaffenheit der Dämpfe wieder hergestellt werden kann.

Die spezifische Wärme mancher anderer gesättigter Dämpfe ist im Gegensatz zum Wasserdampf positiv; auch diejenige des letzteren bei Temperaturen über $552,7^{\circ}$ C, was freilich kaum experimentell nachweisbar wäre. Auch bei solchen Dämpfen muß Temperaturerhöhung von Volumenverminderung begleitet sein, wenn sie gesättigt bleiben sollen; aber es muß gleichzeitig insgesamt Wärme zugeführt werden, weil für sie $q_2 < q_1$ (vor. Seite). Umgekehrt sind Temperaturerniedrigung, Ausdehnung und Wärmeabgabe mit einander verbunden. Denke ich mir wieder die Volumenänderung als das Willkürliche, so wird bei Compression die adiabatische Erwärmung nicht hinreichen, in dem verengerten Raume Niederschlag zu verhüten, sondern es muß noch von außen Wärme zugeleitet werden. Bei Ausdehnung ist die adiabatische Abkühlung nicht so groß, daß auch der vergrößerte Raum mit Sättigung angefüllt werde, sondern es muß zu diesem Zwecke noch Wärme entzogen werden. Während also beim Wasserdampf Nebelbildung eintritt, wenn man ihn ohne Wärmeleitung ausdehnt, findet umgekehrt bei Dämpfen mit positivem h Condensation statt, wenn man sie ohne Wärmezufuhr comprimirt.¹⁾ Diesen Unterschied hat man bei einer Reihe von Dämpfen anderer Flüssigkeiten bestätigt. Für Chloroform reichen die negativen Werthe des h nur bis $123,5^{\circ}$; für Benzol bis 100° ; bei Alkohol bis 135° ; bei höheren Temperaturen, welche also unschwierig bei diesen Dämpfen zu erreichen

¹⁾ Dagegen zeigen Dämpfe der letzteren Art keine Nebelbildung beim Ausströmen in Form eines Strahles, wie man z. B. bei siedendem Aethyläther leicht beobachten kann.

sind, ist die spezifische Wärme der gesättigten Dämpfe positiv. Bei Aethyläther ist dies schon bei gewöhnlichen Temperaturen der Fall. Negativ ist h wiederum für Schwefelkohlenstoff, so daß in dieser Beziehung mancherlei Verschiedenheiten vorkommen, welche theoretisch vorausgesagt und durch den Versuch gefunden wurden.¹⁾ Diese Verschiedenheit, ob Ausdehnung oder Compression im gesättigten Dampf Niederschlag hervorruft, ist von Wichtigkeit auch bei der Arbeitsleistung im Cylinder der Dampfmaschine.

So giebt die Untersuchung der Aenderung der Aggregatzustände wichtige experimentelle Bestätigungen unserer allgemeinen Gesetze und deckt Verhältnisse auf, die man sonst kaum gefunden haben würde.

Viertes Kapitel.

Allgemeine Bedeutung des zweiten Hauptsatzes.

§ 57. Absolute Temperaturdefinition durch den zweiten Hauptsatz.

Wir kehren nun zurück zu allgemeinen Folgerungen aus dem zweiten Hauptsatze, welche uns seine Bedeutung und Wichtigkeit vorführen, und deren nächste den Begriff der absoluten Temperatur betreffen.

Wir betrachten wieder einen reversiblen Zirkelproceß, wie den CARNOT'schen, zusammengesetzt aus zwei isothermen und zwei adiabatischen Veränderungen, bei welchen ein arbeitender Körper als Ueberträger ein gewisses Wärmequantum δQ_1 bei der Temperatur ϑ_1 einer Wärmequelle entnimmt, und bei der Temperatur ϑ_0 das kleinere Quantum δQ_0 an den Kühlapparat abgiebt. Die frühere Annahme, daß die beiden Grenztemperaturen sehr nahe gleich seien, lassen wir jetzt fallen, und ziehen endliche Differenzen von ϑ_1 und ϑ_0 in Betracht. Wir wissen jetzt, daß wir an Stelle der Gleichungen (42) setzen können:

$$\delta Q_1 = \vartheta_1 \delta S \quad \text{und} \quad \delta Q_0 = \vartheta_0 \delta S$$

Für das Verhältniß desjenigen Theiles der aufgenommenen Wärmemenge δQ_1 , welcher im günstigsten Falle bei Umkehrbarkeit des

¹⁾ Durch HIRN und CAZIN. Letzterer beobachtete insbesondere in der Nähe von 123,5° bei Chloroformdampf, daß weder Ausdehnung noch Compression Nebelbildung erzeugt.

A. d. H.

Processes als Arbeit δA gewonnen werden kann, finden wir mithin aus (41):

$$\frac{\delta A}{J \cdot \delta Q_1} = \frac{\delta Q_1 - \delta Q_0}{\delta Q_1} = \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta_1} \quad (65)$$

Dies gilt, wenn alle Theile des Kreisprocesses reversibel sind. Würde auſser dem vorstehenden reversiblen Wärmeübergang aus dem wärmeren zum kälteren Reservoir noch eine gewisse Wärmemenge irreversibel durch Leitung oder Strahlung von jenem zu diesem übergehen, so würde dadurch δQ_1 und δQ_0 um denselben Betrag vermehrt. Der Zähler $\delta Q_1 - \delta Q_0$ würde dann also ungeändert bleiben, der Nenner δQ_1 aber gröſser werden, und also ein kleinerer Bruchtheil $(\delta Q_1 - \delta Q_0)/\delta Q_1$ von δQ_1 in Arbeit verwandelt werden, als dem durch (65) gegebenen günstigsten Falle entspricht. In letzterem können wir nach (65) immer nur einen gewissen Bruchtheil der entnommenen Wärme in Arbeit verwandeln, und zwar einen um so gröſseren, je gröſser wir die Temperaturdifferenz machen können, zwischen welcher der Wärmeübergang stattfindet. Ein gewisser anderer Theil δQ_0 der aus dem Wärmereservoir entnommenen Wärme muſs dagegen wieder abgegeben werden, ohne daſs auf seine Kosten Arbeit erzeugt werden kann. Je kleiner wir das ϑ_0 machen, um so vortheilhafter wird die thermodynamische Maschine arbeiten. So lange wir aber nicht $\vartheta_0 = 0$ machen, können wir nicht die ganze dem wärmeren Reservoir entzogene Wärme in Arbeit verwandeln. Als absoluten Nullpunkt der Temperatur können wir dann diejenige definiren, für welche als Temperatur des Kühlers die ganze Wärme δQ_1 in Arbeit verwandelt wird; eine niedrigere Temperatur ist undenkbar. Bei Anwendung eines Refrigerators von der absoluten Nulltemperatur würden wir mit Hülfe eines arbeitenden Körpers allmählich der Wärmequelle ihren ganzen Wärmehalt entziehen können, um ihn vollständig in andere Form von Arbeit umzuwandeln. Das ist aber für den Menschen unter den Bedingungen, unter denen wir zu arbeiten haben, unmöglich. Bei unseren Wärmemaschinen, z. B. den Dampf- und Heiſluftmaschinen, sind wir darauf angewiesen, mit verhältniſsmäſsig kleinen Temperaturunterschieden zu arbeiten, weil die Materialien, aus denen wir unsere Maschinen construiren können, keine sehr hohen Temperaturen und auch nicht die entsprechenden groſsen Drucke aushalten. Für die kleinen, bisher praktisch erlaubten Temperaturdifferenzen würden wir mit den besten Maschinen dieser Art, wenn sie vollkommen reversibel arbeiten würden,

höchstens nur etwa $\frac{1}{6}$ der übergegangenen Wärme als Arbeit gewinnen können.¹⁾

CARNOT'S Schlüsse — modificirt nach CLAUSIUS und W. THOMSON — führen nicht direct zu (65), sondern zunächst aus (42) bis (46) zu:

$$\begin{aligned} \frac{\delta A}{J \cdot \delta Q_1} &= \frac{\delta Q_1 - \delta Q_0}{\delta Q_1} = \frac{1/h_1 - 1/h_0}{1/h_1} = \frac{1/f(\vartheta_1) - 1/f(\vartheta_0)}{1/f(\vartheta_1)} \\ &= \frac{\psi(\vartheta_1) - \psi(\vartheta_0)}{\psi(\vartheta_1)} \end{aligned} \quad (66)$$

wo $\psi(\vartheta) = 1/f(\vartheta)$ eine Function der Temperatur ist, welche vollkommen unabhängig wäre von den specifischen Eigenthümlichkeiten der einzelnen Naturkörper. Hiermit treffen wir also zum ersten Male auf eine nur von der Natur der Wärme selbst abhängige Beziehung zwischen Temperaturen. Man hat deshalb vorgeschlagen, die absolute Temperatur nicht zu charakterisiren durch das Gasthermometer, wie es geschah, wenn in Anknüpfung an (46) aus (32) gefunden wurde: $1/f(\vartheta) = \vartheta$; sondern ist vielmehr in der neueren Wärmelehre übereingekommen, für die eigentliche Definition der Temperatur die Gleichung (66) zu benutzen, indem man in ihr die Temperaturfunction ψ gleich setzt der Temperatur selbst, so dafs (66) in (65) übergeht. Man kann letztere Gleichung auch so schreiben, dafs bei dieser Temperaturdefinition folgt:

$$\frac{\delta Q_1}{\vartheta_1} = \frac{\delta Q_0}{\vartheta_0} \quad (67)$$

oder dafs das Verhältnifs der Wärmequanta, welche bei einem reversiblen Procefs der Wärmequelle entnommen, bezw. dem Kühler zugeführt werden, gleich wird dem Verhältnifs der Temperaturen selbst. Mit dieser theoretischen Temperatur, welche nur durch die Arbeitsverhältnisse gegeben ist, stimmt — wie wir nun hinterher sagen können — die sogenannte absolute Temperatur des Gasthermometers nach den bisherigen Untersuchungen ausserordentlich nahe überein (wobei ein constanter Proportionalitätsfactor unbestimmt bleibt). Es ist aber um so nothwendiger, eine von den speciellen Eigenschaften der Gase unabhängige Definition der Temperatur zu haben, als die Gasgesetze nur für „ideale“ Gase gelten, in Wirklichkeit aber Abweichungen vorhanden sind, worauf wir in der kinetischen Gastheorie zurückkommen werden.

¹⁾ Im W. S. 82/83 nahm HELMHOLTZ folgende Zahlen an: Temperatur ϑ_1 des Wassers und Wasserdampfes im Kessel etwa gleich 127° ; ϑ_0 im Condensator etwa 77° ; also: $(\vartheta_1 - \vartheta_0)/\vartheta_1 = 50/(273 + 127) = \frac{1}{6}$. A. d. H.

§ 58. Begriff der Entropie eines Systems. Zunahme der Entropie durch irreversible thermische Prozesse.

Wir gehen nun über zu allgemeinen Betrachtungen über die Bedeutung der Function S des gegenwärtigen Zustandes eines Körpers, für die wir auch schon den von CLAUSIUS gewählten Namen der Entropie eingeführt hatten. S ist eine Function der Variablen, welche wir gewählt haben, um den augenblicklichen Zustand des Körpers zu definiren, und zwar diejenige, welche bei den adiabatischen Aenderungen constant bleibt. Das war zunächst die einzige Definition, welche wir für S aufstellen konnten und aufgestellt haben. Wir fanden dann den Satz, daß die Wärmemenge dQ , welche bei einem reversiblen Proceß in einen Körper eintritt, dividirt durch die absolute Temperatur des Eintrittes, gleich ist dem Differential der Function S , der Entropie. Zunächst also bilden wir den Begriff dieser Function nur für einen einzelnen Körper, den wir als Träger der Wärme benutzen zwischen einer Quelle derselben und einem Kühler. Aber hier kennen wir schon einen Fall, wo dieser Ueberträger ein zusammengesetztes System ist, bestehend aus Theilen derselben Substanz in verschiedenen Aggregatzuständen. Hier würden wir die Quanta Wärme, die jedem einzelnen Theile des Systems zugeführt werden, von einander unterscheiden können; dividiren wir jedesmal durch die Temperatur der Zuführung ϑ , so erhalten wir die Aenderungen der Entropie zunächst für jeden der verschiedenen Theile allein genommen; daraus durch Addition dann die Aenderung der Gesamtentropie des Systems. In dieser Weise können wir den Begriff noch weiter verallgemeinern für ein System aus beliebig vielen Körpern oder Körpertheilen, die wir durch den Index α u. s. f. unterscheiden wollen; für jeden dividiren wir die zugeleitete Wärmemenge dQ_α durch die betreffende Temperatur ϑ_α ; dann wird die Aenderung der Gesamtentropie des Systems:

$$dE = \sum_{\alpha} \left(\frac{dQ_{\alpha}}{\vartheta_{\alpha}} \right) \quad (68)$$

Die Gesamtentropie selbst würden wir zu definiren haben als:

$$E = \sum_{\alpha} \int \frac{dQ_{\alpha}}{\vartheta_{\alpha}} \quad (68a)$$

wo die Integration für jeden Körper von irgend einem verabredeten Anfangszustand aus über alle nachher stattgehabten Wärmezufuhren zu erstrecken ist. Ein solches System bilden z. B. auch die drei

bei CARNOT's Kreisproceß beteiligten Körper: die Wärmequelle, der Ueberträger, der Refrigerator. Der Ueberträger kommt, nachdem er den Zirkelproceß durchlaufen hat, vollständig wieder in seinen ersten Zustand zurück; also muß auch der auf ihn entfallende Theil der Gesamtentropie, der Zustandsfunction S , wieder denselben Werth annehmen. Dies geht aus Gleichung (67):

$$\frac{\delta Q_1}{\mathcal{T}_1} = \frac{\delta Q_0}{\mathcal{T}_0}$$

hervor. In ihr bedeuten, wenn der Ueberträger positive äußere Arbeit erzeugen soll, die absolut zu nehmenden Werthe δQ_1 ihm zugeführte, δQ_0 von ihm wieder abgegebene Wärme, so daß also die Summe der algebraischen Werthe (dQ/\mathcal{T}) verschwindet:

$$\frac{dQ_1}{\mathcal{T}_1} + \frac{dQ_0}{\mathcal{T}_0} = 0 \quad (69)$$

Dies heißt aber auch, daß die algebraische Summe der Entropieänderungen für den Ueberträger allein genommen gleich Null ist. Die Wärmequelle hat nach Beendigung des Processes die Wärmemenge δQ_1 verloren; rechnen wir, wie immer, zugeführte Wärme positiv, so ist bei Betrachtung der Wärmequelle $dQ_1 = -\delta Q_1$, und dieser Wärmeabgabe entspricht eine Aenderung der Entropie des wärmeren Reservoirs von:

$$\frac{dQ_1}{\mathcal{T}_1} = -\frac{\delta Q_1}{\mathcal{T}_1}$$

also eine Abnahme der Entropie. Der abkühlende Apparat, der Refrigerator, hat dagegen zum Schluß die Wärmemenge δQ_0 gewonnen; es ist also für ihn die Zufuhr $dQ_0 = +\delta Q_0$ und seine Entropie wächst um:

$$\frac{dQ_0}{\mathcal{T}_0} = +\frac{\delta Q_0}{\mathcal{T}_0}$$

Wegen der Gleichungen (67) oder (69) verschwindet wiederum auch die algebraische Summe dieser Entropieänderungen. Giebt also eine Wärmequelle Wärme ab, und wird diese auf reversible Weise übergeführt zu einem Refrigerator und an diesen zum Theil wieder abgegeben, so bleibt die Gesamtentropie von Wärmequelle und Refrigerator ungeändert. Wir haben gesehen, daß die Prozesse reversibel sind, wenn die Volumenvergrößerungen nur mit äußerer Arbeitsleistung verknüpft geschehen, und Wärmeleitung nur vorkommt bei verschwindend kleinen Temperaturdifferenzen. Wesent-

lich ist für die Reversibilität, daß während des Ueberganges der unverwandelten Wärmemenge δQ_0 aus dem wärmeren in das kältere Reservoir gleichzeitig die nicht an den Refrigerator gelangte Wärmemenge $\delta Q_1 - \delta Q_0$ in äußere Arbeit verwandelt wird; diese beiden mit einander verknüpften Aenderungen sind aber auch die einzigen, welche übrig bleiben. Lasse ich den arbeitenden Ueberträger seinen Kreisproceß im umgekehrten Sinne durchlaufen, so kehren alle dQ ihre Vorzeichen um; die Gleichungen (67) oder (69) gelten ebenfalls, und auch dann bleibt die Entropie ungeändert. Es wird dabei Arbeit in Wärme verwandelt und gleichzeitig auf Kosten dieser Verwandlung ein Wärmequantum aus dem kälteren in den wärmeren Körper geschafft. Auch bei dieser Umkehr ist die Verbindung der beiden Aenderungen wesentlich für die Reversibilität der Prozesse und für die Constanz der Entropie.

Geht dagegen Wärme dem heißeren Körper verloren durch bloße Leitung oder Strahlung zu einem um eine endliche Temperaturdifferenz kälteren Körper, ohne gleichzeitigen Arbeitsgewinn, so ist das ein irreversibler Proceß; denn niemals geht durch Leitung oder Strahlung Wärme rückwärts vom kälteren zum wärmeren Körper. Bei einem solchen Uebergang durch Leitung wird die Entropie vermehrt. Denn es ist dann die Wärmemenge, welche die Wärmequelle abgibt, ebenso groß wie diejenige, welche das kältere Reservoir empfängt. Es ist also nicht $\delta Q_1 > \delta Q_0$ wie in (67), sondern es ist $\delta Q_1 = \delta Q_0$. Für die Aenderung der Entropie der Wärmequelle ist dQ_1 als abgegeben negativ; für den Refrigerator dQ_0 als empfangen positiv; die absoluten Werthe sind gleich; da nun $\vartheta_1 > \vartheta_0$, wird:

$$dE = \frac{dQ_1}{\vartheta_1} + \frac{dQ_0}{\vartheta_0} > 0 \quad (70)$$

Also die Summe der Entropieänderungen ist positiv, oder die Gesamtentropie beider Reservoirs wächst. Die Vermittelung der Ueberleitung durch einen dritten Körper ist in diesem Falle nicht nöthig; wenn sie stattfindet, so nehmen wir von dem Vermittler an, daß er sich zum Schluß wieder auf demselben Zustande befindet, wie zu Beginn.

Ein solcher Uebergang der Wärme vom wärmeren zum kälteren Körper kann vorkommen, ohne daß eine andere Veränderung gleichzeitig stattfindet. Die umgekehrte Rückführung aber auch mit Hilfe irgend welcher anderer Maschinen nur, wenn gleichzeitig äußere Arbeit aufgebraucht wird zur Wärmeerzeugung; nicht

von selbst. Es kommt also, soweit unsere Erfahrungen gehen, niemals vor, daß die einzige Veränderung in einem Systeme ein Uebergang der Wärme von einem kälteren zum wärmeren Körper wäre; es kommt nie vor, daß wir durch Leitung oder Strahlung allein eine Aenderung der Gesamtentropie hätten, die einfach der in (70) berechneten entgegengesetzt wäre. Durch Wärmeübergang kann daher wohl die Entropie wachsen; wenn er reversibel geschieht, kann sie auch constant bleiben; sie kann aber nicht durch ihn abnehmen.

[Ohne diese Herausbildung des Begriffes der Entropie können die Gleichungen (69) bzw. (70) auch in folgender Weise abgeleitet werden. Im günstigsten Falle hat der in Arbeit verwandelte Bruchtheil der Wärme δQ_1 den durch (65) gegebenen Werth, der nur bei reversiblen Processen erreicht wird. Anderenfalls ist der Arbeitsgewinn kleiner; wir kennen aber bisher kein Mittel, um mehr Arbeit bei einem kleineren Wärmeübergang zu gewinnen, als jenem Werthe entspricht. Es muß also allgemein gelten:

$$\frac{\delta Q_1 - \delta Q_0}{\delta Q_1} \leq \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta_1}$$

woraus durch Umformung:

$$-\frac{\delta Q_1}{\vartheta_1} + \frac{\delta Q_0}{\vartheta_0} \geq 0$$

Also wird nach unserer jetzigen Festsetzung der Vorzeichen:

$$\frac{dQ_1}{\vartheta_1} + \frac{dQ_0}{\vartheta_0} \geq 0$$

da die Wärmequelle δQ_1 abgibt und der Refrigerator δQ_0 empfängt.]

Im Vorstehenden haben wir den Fall betrachtet, daß von den beiden im CARNOT'schen reversiblen Kreisproceß mit einander verbundenen Veränderungen die eine, welche auch allein vorkommen kann, nämlich der absteigende Wärmeübergang, ohne Verbindung mit der anderen Veränderung und deshalb irreversibel auftritt. Nun wollen wir den Fall ins Auge fassen, daß von den beiden im umgekehrten CARNOT'schen Kreisproceß combinirten Verwandlungen diejenige für sich allein vorkommt, welche dazu im Stande ist, nämlich, wie wir sogleich erkennen werden, die Verwandlung von Arbeit in Wärme. Die andere, der Wärmeübergang zu höherer Temperatur, ist dessen nicht fähig. Kommen beide mit

einander verbunden vor, so ist der Process reversibel und die Entropie der beteiligten Körper bleibt unverändert. Dagegen sind die sogleich zu betrachtenden, isolirt auftretenden Verwandlungen von Arbeit in Wärme, irreversibel und durch sie wächst die Entropie. Wir müssen nämlich weiter berücksichtigen, daß bei allen irdischen Processen Bewegungen niemals ganz ohne Reibung vor sich gehen, und daß bei der Reibung immer Wärme erzeugt wird auf Kosten von anderer, mechanischer Arbeit. Es entsteht also neue Wärme in irgend einem Körper von einer bestimmten Temperatur ϑ , es wird ihm dadurch ein Quantum dQ neu zugeführt, und um dieses dQ dividirt durch ϑ wird die Entropie des Körpers vermehrt. So bei allen Processen der Reibung und reibungsähnlichen Vorgängen, z. B. beim Phänomen der elastischen Nachwirkung. Diese tritt auf bei elastischen Körpern, nachdem sie eine Formänderung erlitten haben, zu deren Hervorbringung man die elastischen Kräfte überwinden, also eine gewisse Arbeit ausüben mußte. Läßt man dann mit dem äußeren Zwange nach, so bewegt sich der Körper in seine früheren Formen zurück, wobei jetzt seine elastischen Kräfte active Arbeit leisten können. Nun zeigt sich aber bei einem festen Körper, daß die elastischen Kräfte in Folge der Deformation vorübergehend kleiner werden, so daß er beim Rückgang sein Gleichgewicht findet in einer Stellung, welche von der früheren Lage abweicht, und zwar in demselben Sinne, in welchem die erzwungene Deformation abwich, und um so stärker, je länger diese dauerte. Dies bezeichnet man als elastische Nachwirkung. Beim Rückgang leisten die elastischen Kräfte nicht wieder die volle Arbeit, welche beim Hingang gegen sie aufgewendet wurde. Es tritt also Arbeitsverlust ein. Wenn man dergleichen Deformationen wiederholt schnell hinter einander vornimmt, so zeigt sich auch leicht erkennbar, daß Wärme entwickelt wird, wie bei der Reibung. Diese Erscheinungen sind also ähnlich Phänomenen, welche man zu erwarten hätte, wenn innere Reibungen zwischen den Molekeln vor sich gehen, die ja bei den Dehnungen ihre Lage gegen einander wechseln müssen.

Eine äußere Kraft x , repräsentirt durch ein angehängtes Gewicht, bringt an einem elastischen Faden von der ursprünglichen Länge l_0 eine Verlängerung hervor, die x proportional ist. Das Gewicht x , welches den Draht bis zur Länge l ausdehnt, wurde senkrecht zu dessen Längsrichtung am Endpunkte graphisch abgetragen (Figur 31); dann ist die zu variablem l gehörige x -Kurve eine gerade Linie. Die Arbeit, welche die Schwere bei der Zunahme der Dehnung um dl leistet, ist gleich $x dl$; die Arbeit bei der Dehnung, beginnend von der Länge l_0 mit dem Endpunkte A bis zu einer Länge l' mit dem Endpunkte B ,

ist daher dargestellt durch den Flächeninhalt des Dreiecks ABC . Wird nun das angehängte Gewicht x wieder vermindert, so zieht sich der Faden zusammen und leistet dabei Arbeit gegen die Schwere. Wäre er vollkommen elastisch, so würde er dabei ebenso viel Arbeit leisten, als bei der Dehnung die Schwere gegen ihn geleistet hat. In Folge der elastischen Nachwirkung zieht er sich aber nicht auf seine ursprüngliche Länge zurück, sondern etwa nur bis zum Endpunkte D ; dabei leistet er gegen die Schwere eine Arbeit, die durch das Dreieck BCD repräsentirt ist. Die von der Schwere bei der Spannung des Fadens geleistete Arbeit ACD erscheint also bei der Entspannung des Fadens nicht wieder. Sich selbst überlassen zieht sich der Faden allmählich in die Länge l_0 zurück, ohne dabei jedoch Arbeit zu leisten, da er ja unbelastet ist. Dabei erscheint aber eine dem Arbeitsverlust ACD äquivalente Wärmemenge in ihm.

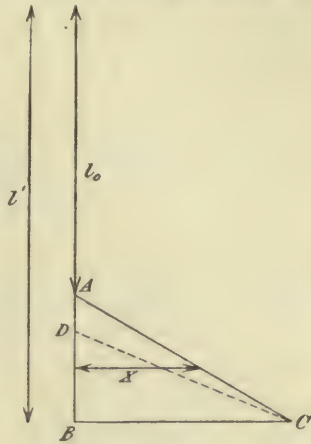


Fig. 31.

Bei den Flüssigkeiten tritt nicht in diesem, aber doch in ähnlichem Sinne die sogenannte innere Reibung auf, als ein Widerstand, der gegen jede Bewegung wirkt, sowohl bei tropfbaren Flüssigkeiten als auch bei Gasen. Bei letzteren macht sich ferner deutlich merkbar, daß bei den Bewegungen auch immer Veränderungen der Dichtigkeit eintreten und deshalb Temperaturänderungen, welche theilweise durch Leitung ausgeglichen werden. Nachweisbar rührt ein Theil der Dämpfung des Schalles davon her, daß in den dichteren Theilen der Welle eine höhere Temperatur herrscht, als in den verdünnten Theilen, und daß ein Ausgleich dieser Differenzen eintritt namentlich durch Vermittelung der Wände, wenn die Schallbewegung in einer engen, Wärme leitenden Röhre vor sich geht. In schwächerer Weise kommt dies natürlich auch zu Stande bei den freien Schwingungen, obgleich da der Temperaturaustausch im Verhältniß zur Schwingungszeit beim Schalle sehr langsam vor sich geht und deshalb relativ sehr kleinen Einfluß hat. — Bei den elektrischen Processen haben wir ebenfalls einen im großen Maßstabe Wärme erzeugenden Vorgang, das ist der Widerstand für alle Elektrizitätsbewegungen in den leitenden Körpern. Die Isolatoren zeigen ferner ähnliche Vorgänge wie die der elastischen Nachwirkung; wenn ein Isolator eine Weile elektrischen Kräften ausgesetzt war, so zeigt sich nach Beseitigung derselben doch eine gewisse Ladung, welche sich außerordentlich langsam verliert; es bleibt also ein Theil der in ihm hervorgebrachten Veränderung, der

dielektrischen Polarisation, noch nachher längere Zeit bestehen. — In allen diesen Fällen wird Wärme neu erzeugt in den Körpern, und deren Entropie vermehrt um den Betrag des neu geschaffenen Wärmequantums, jedes dividirt durch die Temperatur, bei welcher es entsteht.

Jetzt kennen wir also Wärmeleitung und Strahlung, Reibung und reibungsähnliche Prozesse, alle irreversibel, durch welche die Summe der Entropien der insgesamt betrachteten Körper wächst. Niemals aber kann sie vermindert werden durch die Gesamtheit aller gleichzeitig vor sich gehenden Prozesse. Und auch bei denjenigen Uebergängen, welche wir bisher als reversibel bezeichnet haben, müssen wir bedenken, daß genau genommen keiner derselben vollständig reversibel sein kann. Denn wir müssen um Wärme überzuleiten eine Temperaturdifferenz haben, so klein wie wir wollen, wenn der Proceß immer langsamer werden darf; aber es muß doch eine Temperaturdifferenz da sein. Jede solche Ueberleitung giebt daher eine Vermehrung der Entropie, zwar nur eine sehr kleine und zu vernachlässigende, die aber doch nicht absolut gleich Null ist.

§ 59. Mechanische Arbeitsvorräthe verhalten sich wie Wärmemengen von unendlich hoher Temperatur. Fortschreitende Beschränkung der Verwandelbarkeit der Energie.

Wir wollen nun endlich auch andere Quanta der Energie, die noch nicht die Natur der Wärme haben, aber jederzeit etwa durch Reibung in Wärme übergeführt werden können, gemessen denken durch die Wärmemengen, die ihnen äquivalent sind. Gegenüber der Wärme bieten diese anderen Formen der Energie aber einen wesentlichen Unterschied dar. Wir kennen da also z. B. potentielle Energie in der Form gehobener Gewichte, welche herabfallen können, wobei jene in lebendige Kraft bewegter Massen umgesetzt wird, die sich wieder in potentielle Energie zurück verwandeln kann, wie im fortgesetzten Wechsel beim schwingenden Pendel. Auch die elastischen Kräfte einer gespannten Feder oder andere Arbeitskräfte können benutzt werden, die gefallenen Gewichte wieder in die Höhe zu heben. Alle diese Arbeitsvorräthe können vollständig nutzbar gemacht und in andere Arbeitsformen übergeführt werden. Ein gehobenes Gewicht können wir benutzen, um jede Art von Maschine zu treiben und in Bewegung zu setzen; wir können mit seiner Hülfe irgend welche Arbeiten, irgend welche Verrichtungen zu uns erwünschten Zwecken ausführen. Alle jene

Energievorräthe sind allgemein zu gebrauchende Triebkräfte. Wir können unter anderem auch Wärme durch sie erzeugen; durch das gehobene Gewicht z. B., indem wir es gegen eine hemmende Reibung herabsinken lassen. Aber wir können durch die gewonnene Wärme nicht wieder unbedingt das Gewicht auf seine volle ursprüngliche Höhe heben, oder einen ähnlichen, vermittelnden Proceß einleiten, durch welchen die ganze Wärme wieder in mechanische Arbeit verwandelt würde. Das können wir nur unter der einen Bedingung, daß die Verwandlung von Arbeit in Wärme nicht durch Reibung oder ähnliche Prozesse, sondern unter Vermittlung einer thermomechanischen Maschine geschieht, welche reversible Kreisprozesse liefert, bei denen, wie bei CARNOT'S umgekehrtem Proceß, gleichzeitig auch ein bestimmtes anderes Wärmequantum aus einem kühleren in ein heißeres Reservoir übergeht. Geschieht aber die Verwandlung von Arbeit in Wärme durch Reibung, so kann von dieser neu geschaffenen Wärmemenge immer nur ein Theil wieder als Arbeit zurückgewonnen werden, und zwar durch Ueberführung auf niedrigere Temperatur höchstens der durch (65) gegebene Bruchtheil.

Diese Ueberlegungen machen es nun möglich, auch die übrigen Arbeitsvorräthe, welche in der Welt existiren, unter den Begriff der Entropie zu bringen. Wir müssen nur diejenigen, welche noch nicht in Wärme übergeführt worden sind, als solche Wärmeevorräthe betrachten, deren Nenner im Ausdruck für die Entropie (68a), nämlich die betreffende Temperatur, noch unendlich ist. Denn Wärmemengen, entnommen einer Quelle von unendlich hoher Temperatur ($\vartheta_1 = \infty$), würden nach (65) bei Ueberführung zu einem Refrigerator von irgend einer endlichen Temperatur ϑ_0 sich ganz in mechanische Arbeit verwandeln lassen. In dieser Weise können wir auch alle anderen Arbeitsvorräthe, die uns die Naturkräfte gewähren und die wir in der Welt vorfinden, hineinrechnen in den allgemeinen Ausdruck für die Entropie, zu dem sie vorläufig einen Beitrag gleich Null liefern. Aber wenn Bewegungen vorkommen, bei welchen Reibung stattfindet, und analoge Aenderungen, so wird die entwickelte Wärme einen positiven Beitrag zur Entropie liefern und diese wird wachsen. Der Name der Entropie ist ihr auch in diesem Sinne von CLAUSIUS gegeben worden, daß alle anderen Vorräthe von Energie frei verwandelbar sind, aber zum Theil durch Reibung und Wärmeentwicklung übergeführt werden können in eine Art gebundenen Zustandes mit nur bedingter Verwandelbarkeit, in welchem wir diejenige Energie kennen, welche durch die Wärme repräsentirt

wird. Die Gesamtentropie der Welt nimmt also fortwährend durch solche Ueberführungen zu; ihr Zuwachs ist der bestimmte mathematische Ausdruck, das quantitative Mafß aller derjenigen Aenderungen, durch welche die freie Verwandelbarkeit der Energie herabgesetzt wird. Die Entropie mißt die „Dissipation“ der Energie.

Alle Vorgänge, welche die Entropie vermehren, sind irreversibel; sie lassen sich niemals wieder vollständig aufheben, wenn sie einmal eingetreten sind, auch nicht durch irgend welche Complicationen dazwischen geschraubter Apparate, so viel wir wenigstens wissen. Daraus geht nun eine sehr merkwürdige Folgerung hervor über den Ablauf der Naturprocesse. Die Temperaturgegensätze zwischen den verschiedenen Körpern der Welt gleichen sich unwiderruflich aus durch Leitung und Strahlung der Wärme; an allen frei verwandelbaren Formen der Energie zehrt fortdauernd Reibung oder reibungsähnliche Processe, die sie allmählich in Wärme überführen, so daß also alle Vorgänge darauf hinauslaufen, daß die Welt fortdauernd genähert wird einem Zustande des Temperaturgleichgewichtes und einer Zerstörung aller anderen Energieformen außer der Wärme, in die sie alle übergehen.

In der That sehen wir auch an kosmischen Massenbewegungen Reibungen zehren. Es giebt Kometen, deren Energie, wie die Abnahme der großen Axe ihrer Bahn beweist, fortschreitend kleiner wird: durch den Einfluß eines ihrer Bewegung widerstehenden Mittels im Weltraum. Ferner bringt die Fluthwelle an der festen Erdoberfläche Reibung hervor, durch welche die Rotation der Erde um ihre Axe verlangsamt werden muß. Dies muß (in unermesslich langer Zeit) dazu führen, daß die Erde sich in derselben Periode einmal um ihre Axe dreht, in welcher der Mond einmal die Erde umkreist; denn dann ändert der Fluthberg nicht mehr seine relative Lage gegen die feste Erde. Die analoge Verlangsamung

der Rotation um die eigene Axe hat sich beim Monde selbst bereits vollzogen in Folge der von der Erde bei ihm zu denjenigen Zeiten hervorgerufenen Fluthwelle, zu welchen er noch flüssig war; jetzt fallen Rotationsdauer um die eigene Axe zusammen mit der Umlaufzeit um die Erde. Einen entsprechenden Energieverlust muß die Fluth bei allen Weltkörpern mit nach-

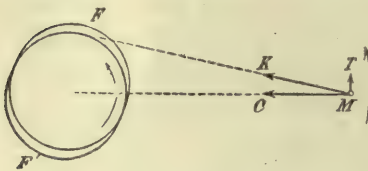


Fig. 32.

giebiger Substanz erzeugen. — Die Fluth bringt aber auch noch einen Ausgleich vorhandener Bewegungsdifferenzen durch einen conservativen Vorgang, ohne Energieverlust, hervor. Das Wasser muß Zeit haben zum Strömen und in Folge dessen befindet sich der Fluthberg *F* in Figur 32 jedesmal an Stellen der Erdoberfläche, die schon über den dem Monde *M* zunächst liegenden Punkt hinaus sind. (Die Rotation erscheint von Norden her gesehen wie in der Figur umgekehrt wie der Uhrzeiger.) Zu der centralen Attraction der übrigen

Erdmasse auf den Mond kommt in Folge dessen von der Fluthwelle her noch eine schräge Kraft K , von welcher eine centrale Componente C sich zu der Attraktion der übrigen Masse addirt, während außerdem noch eine tangentielle Componente T auftritt. Bei dieser Ueberlegung ist für die Richtung von T der dem Monde zugekehrte Fluthberg F , weil näher, als der abgekehrte F' , ausschlaggebend. Die Componente T wird den Umlauf des Mondes um die Erde so lange beschleunigen, bis seine Periode gleich geworden ist dem durch die Fluthreibung verlängerten Erdentag.

Das Ende müfste sein, dafs das Weltall in Ruhe kommt und keinerlei Arbeitsvorräthe mehr hat, um noch Veränderungen zu bewirken als allein die Wärme, welche schliesslich auch keine weiteren Veränderungen mehr bewirken kann, sobald sie gleichmäfsig vertheilt ist und alle Theile des Weltalls gleiche Temperatur erlangt haben. Diese überall gleiche Temperatur würde wahrscheinlich sehr nahe dem absoluten Nullpunkt liegen, weil in dem gegenwärtigen Zustande unseres Weltsystemes, so weit wir es kennen, fortdauernd grofse Quanta von Energie hinausgehen durch Licht- und Wärmestrahlung von den begrenzten ponderablen Körpern, von den cosmischen Massen, in den leeren Aetherraum, von welcher Energie wir nicht wissen, dafs sie durch irgend welche uns bekannte Processe zum Rückkehren gebracht werden könne, sondern sie scheint hinaus zu gehen in den unendlichen Raum auf Nimmerwiedersehen. Dieses gemeinsame Ende kann allerdings erst in unendlich langen Zeiten erreicht werden; denn der Fortschritt wird immer langsamer und langsamer werden, je mehr die gröfseren freien Energievorräthe, die ursprünglich vorhanden waren, irreversibel aufgezehrt sind, und je näher das Weltall schon dem Temperaturngleichgewicht gekommen ist. Es wird also zunächst zu erwarten sein eine allgemeine Abnahme der jähren und gewaltigen Processe, welche meistens entweder durch grofse Temperaturngegensätze hervorgerufen werden, oder durch Zerstörung anderer Energieformen ihrerseits erst grofse Temperaturngegensätze hervorrufen, wie das z. B. bei der Collision zweier kosmischen Massen geschehen könnte.

§ 60. Irreversible nicht-thermische Processe. Die Wärme als ungeordnete Bewegung.

An die thermischen Processe, die wir bisher betrachtet haben, schliessen sich nun aber noch eine Reihe anderer irreversibler Processe an, und die Ausdehnung unserer Betrachtungen auf diese wird uns zur Erkenntnifs führen, weshalb die Wärme eine nicht

frei verwandelbare Form der Energie ist. Ein derartiger Proceß ist zunächst meistens die Mischung chemisch differenter Massen. Das können wir am deutlichsten erkennen bei Gasen. Wenn wir zwei verschiedene Gase durch eine z. B. aus unglasirtem Thon bestehende Scheidewand trennen, so geht Diffusion zwischen ihnen vor sich, bei welcher eines der Gase leichter hindurchgeht durch die Poren der Scheidewand und daher schneller etwa in das Innere eines porösen Gefäßes hinüber zu bringen ist, als das in ihm ursprünglich vorhandene andere Gas herausdringt. Dadurch wird der Druck im Innern erhöht und in Folge dessen können z. B. Wassersäulen gehoben werden, wie das bei den bekannten Versuchen über Diffusion der Gase immer demonstriert wird. Bei der Vermischung zweier anfangs reiner und von einander isolirter Gase kann also eine gewisse mechanische Arbeit geleistet werden. Dasselbe gilt auch von der Mischung chemisch differenter Flüssigkeiten, welche ebenfalls in einer Weise vollzogen werden kann, daß dabei Flüssigkeitssäulen gehoben, also mechanische Arbeit verrichtet wird. (Alter Versuch über Osmose.) Diese Möglichkeit geht aber offenbar verloren, wenn man, sei es die anfangs besprochenen Gase, sei es die nun erwähnten Flüssigkeiten direct mit einander mischt, ohne sie zum Diffusionsversuch zu gebrauchen. Wir müssen also daraus schliessen, daß eine solche Vermischung differenter Stoffe im Allgemeinen als ein irreversibler Proceß betrachtet werden muß. Nach einer solchen haben wir in der That keine anderen Mittel, die beiden Bestandtheile wieder von einander zu scheiden, als chemische Kräfte, und die Untersuchung der betreffenden chemischen Vorgänge zeigt dann, daß sie ebenfalls Arbeit verzehren. Das kann im Einzelnen erst später aus einander gesetzt werden, wenn wir von den Eigenschaften der Lösungen handeln. Aber das können wir schon jetzt erkennen: wenn die mechanische Arbeit, die bei der Diffusion zweier Gase, oder der Osmose zweier Flüssigkeiten gewonnen werden kann, auch wirklich gewonnen wird, so kann sie nachher auch die chemische Energie liefern, um die Bestandtheile wieder zu trennen; der Proceß ist also reversibel. Wird die Möglichkeit der Arbeitsgewinnung bei der Vereinigung aber nicht ausgenutzt, wie es z. B. bei der einfachen Mischung verabsäumt wird, so ist der Proceß irreversibel.

Dann wäre weiter hier zu erwähnen diejenige Art der Wärme- oder Lichtstrahlung, bei welcher die Strahlen ganz unregelmäßig von matten Körpern mit rauher Oberfläche zurückgeworfen werden, die sogenannte diffuse Reflexion des Lichtes und der Wärme. —

Wir wissen, daß die Strahlen, die ein leuchtender Punkt von hoher Temperatur aussendet, sich regelmäsig nach allen Richtungen im Raume verbreiten, gleichmäsig nach allen Seiten einer Kugel. Lassen wir einen Theil auf Sammellinsen oder Hohlspiegel auffallen, so können wir diesen Theil in einem Punkte vereinigen. Die Intensität in diesem Punkte ist dann gleich dem Bruchtheil der Gesamtstrahlung, welche auf die Oberfläche der Sammelapparate auftrifft. Die ganze Strahlung würden wir sammeln können, wenn wir einen vollständig geschlossenen Spiegel (Ellipsoid) herstellen, der alle vom leuchtenden Punkte (dem geometrischen Brennpunkt) ausgehenden Strahlen in einem vollkommenen Brennpunkt (dem anderen geometrischen) wieder vereinigt; in diesem muß dann bei einem vollkommenen Spiegel dieser Art die Intensität der Strahlung dieselbe sein, wie in dem leuchtenden Punkte. In einem solchen vollkommenen Focus würden wir dann auch wieder die ursprüngliche Helligkeit des Lichtes erhalten, und ohne Zweifel auch dieselbe Dichtigkeit und Intensität und „Helligkeit“ der Wärmestrahlen, was übrigens noch nicht streng untersucht ist. Wir würden also in limine wieder dieselbe Temperatur erreichen können, welche der emittirende Punkt hat. Denn nur dann, wenn im Focus eine ebenso hohe Temperatur herrscht, wie die Strahlenquelle hat, kann Gleichgewicht zwischen Ein- und Ausstrahlung herrschen. Das läßt sich als ideale Grenze denken, wenn wir auch bei unseren Apparaten gewöhnlich geometrisch beschränkt sind in der Sammlung auf nur kleine Bruchtheile der gesammten, nach allen Seiten hingehenden Ausstrahlung. — Anders aber, sobald die Spiegelung unvollkommen ist; und das ist im höchsten Grade bei Flächen, welche „rauh“ sind durch eine Menge kleiner Unregelmäßigkeiten, welche in Folge dessen keine regelmäsigere Zurückwerfung aller Strahlen mehr geben und diese nicht mehr alle in einem Punkte vereinigen können. Vielmehr giebt jede Unregelmäßigkeit der Oberfläche eine abweichende Richtung der reflectirten Strahlen. Wir werden vielleicht mit den übrig bleibenden, regelmäsig reflectirten Strahlen noch ein Bild des leuchtenden Punktes entwerfen können, in welchem aber immer nur ein Theil der auf den matten Spiegel auffallenden Strahlen vereinigt wird. Auch mit einer allseitig die Lichtquelle umschließenden derartigen Fläche können wir niemals wieder in einem Brennpunkte denselben Helligkeitsgrad erreichen, wie ihn der leuchtende Punkt besitzt. Für die unregelmäsig, diffus reflectirten Strahlen ist die Möglichkeit verloren gegangen, sie wieder vollständig in einem Focus zu vereinigen. Ganz ebenso verhält es sich

mit Strahlen, die durch matte Flächen hindurchgegangen und durch unregelmäßige Brechung diffus geworden sind. In der vollkommenen Reflexion hatten wir ein Mittel, die von der emittirenden Quelle ausgehenden Strahlen wieder alle zu sammeln und die ausgestrahlte Wärmemenge wieder vollständig auf die ursprüngliche Temperatur zurückzubringen. Diese Möglichkeit ist aber verloren, sobald die Strahlen verzettelt sind dadurch, daß man sie hat diffus werden lassen; dann kann man sie nicht wieder sammeln in einem Focus von ebenso hoher Temperatur wie die Strahlenquelle.

Das Gemeinsame der Mischung zweier Substanzen und des Diffuswerdens einer Strahlung ist, daß in beiden Fällen eine Ordnung zerstört wird, welche ursprünglich geherrscht hat. Die beiden Gase oder die beiden Flüssigkeiten, bezw. Lösungen sind ursprünglich jedes in sich gleichartig; in dem einen Gefäß befindet sich ursprünglich nur die eine Substanz, in dem anderen nur die andere. Sobald wir sie mit einander gemischt haben, ist das Gemisch in Bezug auf die Möglichkeit, seine Energie nutzbar zu gewinnen, nicht mehr gleich den beiden isolirten Substanzen; durch die irreversible Mischung wächst die Entropie. Eine Strahlenmasse, welche sich ursprünglich in einfacher geometrischer Ordnung fortpflanzte, wird nach Reflexion an einer völlig matten Fläche aus Einzelstrahlen bestehen, die sich gänzlich zerstreut nach allen Richtungen hin mit gleicher Intensität durch einander bewegen; die ausgestrahlte Wärmemenge kann nicht wieder in der ursprünglichen Temperaturhöhe gesammelt werden; auch hier ist durch einen irreversiblen Proceß die Entropie vermehrt worden. Diese beiden Beispiele machen es sehr wahrscheinlich, daß wir es bei dem Uebergange anderer Energieformen in Wärme ebenfalls mit einem Verluste an Ordnung zu thun haben.

In dieser Beziehung müssen wir in der Natur unterscheiden zwischen geordneten und ungeordneten Bewegungen. Aufser der Bewegung einer ausgedehnten Masse als Ganzes sind geordnete Bewegungen ihrer einzelnen Theile solche, wie wir sie kennen von der Bewegung der Wasserwellen, der Schallbewegung, auch den Bewegungen des Lichtes und der Wärmestrahlen, so lange sie sich in bestimmten Wellenflächen ausbreiten. Da können wir die mathematischen Gesetze finden für die räumliche Vertheilung der Geschwindigkeiten und können die Verschiebungen angeben, welche die einzelnen Theile erlitten haben. Dergleichen Bewegungen können wir als geordnete bezeichnen, deren hervorstechender

Charakter der ist, daß die Bewegungen zweier benachbarter Theilchen einander um so ähnlicher sind, je näher sie benachbart sind. Dann werden Verschiebungen und Geschwindigkeitskomponenten der einzelnen Theilchen continuirliche Functionen der Coordinaten und der Zeit. Außerdem ist aber eine andere Art der Bewegung denkbar, wie sie z. B. in einem Mückenschwarm vorkommt, gebildet von vielen einzelnen Thieren, deren jedes unabhängig von den anderen seinen Weg im Raume verfolgt und die durch einander fliegen nach allen Richtungen des Himmels mit den verschiedensten Geschwindigkeiten. Eine solche Bewegungsweise würde als eine ungeordnete zu bezeichnen sein, bei welcher die benachbarten Theilchen keinerlei Aehnlichkeit in Größe und Richtung ihrer Bewegung und ihrer Verschiebung gegen eine etwaige Mittellage zu haben brauchen. Da können wir die Bewegung eines einzelnen Theilchens nicht ausdrücken durch eine bestimmte Function der Coordinaten und der Zeit; höchstens würden wir im Stande sein, einen mittleren Werth anzugeben für irgend eine Function der Bewegung, welche nicht nach der Richtung unterschieden werden muß. Z. B. könnte auch bei dem Mückenschwarm die mittlere lebendige Kraft der Thiere angegeben werden. Das sind also zwei wesentlich verschiedene Arten der Bewegung.

Auf die Untersuchung der geordneten Bewegungen war man schon lange geführt worden und in der Fähigkeit fortgeschritten, sie mathematisch darzustellen. Dagegen können wir unmöglich eingehen auf eine vollständige Darstellung einer ungeordneten Bewegung eines Haufens von Theilchen, zumal wenn deren Zahl ungeheuer groß ist. Wir müssen verzichten, die Bahn jedes einzelnen Punktes anzugeben, da wir ja noch nicht einmal im Stande sind, auch nur die Bewegung dreier gravitirender Massenpunkte im Raume vollständig auf ihren mathematischen Ausdruck zurückzuführen. Wir müssen erst nach denjenigen Größen suchen, durch welche wir den Charakter einer solchen Bewegung bis zu einem gewissen Grade wenigstens angeben können.

Jetzt sehen wir, daß die Verwandlung von geordneter Bewegung in ungeordnete ganz analog ist der diffusen Zerstreuung regelmäßiger Strahlen und der Mischung gesonderter, verschiedener Substanzen. Aus dieser nahe liegenden Analogie ist es höchst wahrscheinlich geworden, daß die Verwandlung anderer Energieformen in Wärme eine solche von geordneter Bewegung in ungeordnete ist, und daß wir es bei der Wärmebewegung wesentlich zu thun haben mit einer ungeordneten Bewegung der kleinsten

Theilchen, der Atome und Molekeln der ponderablen Körper. Diese Vorstellung läßt sich wenigstens für eine Classe der Körper, für die Gase, bis zu einer bestimmten physikalischen Hypothese ausbilden, nämlich zu der Annahme, die Wärmebewegung der Gase bestehe in einer sehr schnellen ungeordneten Hin- und Herbewegung der Molekeln, wobei sie während des größten Theiles der Wege, die sie zurücklegen, unbeeinflusst sind durch Kräfte, die von Nachbarmolekeln ausgehen, und sie mit letzteren nur von Zeit zu Zeit zusammenstoßen und zurückprallen; beziehlich auch an eine begrenzende Wand anprallen und von ihr zurückgeworfen werden. Aus dieser Hypothese kann man einen großen Theil der Eigenschaften der Gase wirklich herleiten.

Allgemein wäre die Unmöglichkeit, Wärmebewegung wieder völlig zurückzuführen in eine geordnete Bewegung, nach dieser Voraussetzung nur dadurch bedingt, daß wir gänzlich außer Stande sind, diese vollkommen ungeordnete Bewegung so ungeheuer vieler Atome, wie sie schon in einem erwärmten Naturkörper von nur mäßiger Ausdehnung vorhanden sind, wieder zu ordnen. Das übersteigt die Grenzen unseres Könnens. Ebenso wenig haben wir hinreichend feine Beobachtungsmittel, um aus dem Gemisch zweier sehr feiner Pulver die einzelnen Körnchen herauszusuchen, noch irgend welche Zangen, um sie zu sondern. [Wir können uns unter Umständen helfen durch Anwendung von Lösungsmitteln; aber die Theorie der Lösungen zeigt uns, daß wir dann zur Trennung des löslichen Körpers vom Lösungsmittel hinterher wieder chemische Arbeit verbrauchen müssen.] Das Hinderniß, die Unordnung in diesen Fällen wieder zu ordnen, ist von einer solchen Art, daß wir es nur betrachten können, als in den beschränkten Hilfsmitteln der menschlichen Natur gelegen. Wir können auf die in Wärmebewegung begriffenen Körper nur dadurch einwirken, daß wir Zustandsänderungen an ihnen hervorbringen, welche die ganze Ausdehnung dieser Körper betreffen, und welche eben deshalb auch nicht diejenigen Molecularbewegungen, welche nach einer bestimmten Richtung hingehen, anders beeinflussen können als die, welche nach einer anderen Richtung erfolgen.

In allen anderen Fällen der Mechanik, in denen wir das Spiel der uns bekannten Naturkräfte betrachten, zeigt sich, daß die Bewegung sowohl rückwärts wie vorwärts gehen kann; das bezieht sich namentlich auf die conservativen Kräfte, deren Wirkungsweise wir vollständig kennen. Wir können bei ihnen die Umkehr auch wirklich ausführen; wir brauchen nur in der Endlage des Systems

die sämmtlichen Geschwindigkeiten, welche die einzelnen Punkte erreicht haben, ihrer Richtung und ihrer GröÙe nach absolut umzukehren. Dann wird ein conservatives System vollständig rückwärts laufen, und alle vorausgegangenen Stadien würden zu ihrer Zeit wieder eintreten. Das ist aber nur erreichbar, so lange wir nur eine endliche Anzahl von bewegten Punkten zu unterscheiden haben, so dafs wir für jeden einzelnen derselben die genau rücklaufende Bewegung mit derselben Geschwindigkeit finden können. Wenn wir auch alle Bewegungen aller Atome im Weltall rückläufig machen könnten, so würde der Ablauf eines jeden Vorganges, alles was bisher geschehen, nun rückwärts erfolgen, die Geschichte müÙte rückwärts gehen, und wir würden auf die physikalischen Anfangszustände in der Geschichte der Erde zurückkommen. Aber das können wir nicht, ebenso wenig, wie wir die Bewegung der Atome wieder ordnen können. Während also die Bewegungen in conservativen Systemen mit angebbarer Zahl einzelner Theile reversibel sind, sind die in Wärmebewegung auslaufenden Vorgänge irreversibel. Aber es ist immer wieder der eigenthümliche Charakter der Schwierigkeit hervorzuheben; soweit wir erkennen können, liegt sie nicht in der Natur der physikalischen Prozesse oder der wirkenden Kräfte, sondern sie liegt nur in dem Mangel unserer Hülfsmittel, mit denen wir zurückwirken können auf die Natur.

Es fragt sich aber, ob nicht anderweit in der Natur Mittel vorhanden sind, durch welche die Wärmebewegung geordnet werden kann. Vielleicht könnte eine genauere Untersuchung der geologischen Prozesse ergeben, dafs in früheren Epochen der Erde Fälle vorgekommen sind, wo Bewegungen, die in Wärme übergeführt waren, wieder zurückverwandelt wurden. Namentlich aber knüpft sich ein Zweifel über die ausnahmslose Gültigkeit des CARNOT'Schen Satzes an die Structur der organischen Körper. Diese ist eine viel feinere als die von allen unorganischen Bildungen, welche wir herstellen können. Die in den thierischen und pflanzlichen Geweben vorhandenen porösen Membranen, Zellen und Zellennetze können möglicher Weise Siebe enthalten, durch welche nur eine gewisse Art von Atomen durchgehen kann, während die anderen zurückgehalten werden. Solche „halbdurchlässige“ Membranen sind anderweitig bekannt; sie sind im Stande die beiden Bestandtheile eines Gemisches wieder von einander zu trennen. Es wäre principiell durchaus nicht unmöglich, dafs in den organischen

Körpern auch Membransiebe vorkämen, durch welche nur Atome, die in der einen Richtung sich bewegen, hindurchgehen können, während die Bewegungen nach der anderen Seite durch eine ventilartige Vorrichtung aufgehalten werden. Die Atome, die von der einen Seite an eine solche Membran stossend hindurchgelassen werden, ertheilen der jenseitigen Masse ein Bewegungsmoment in einer bestimmten Richtung und vermehren dasselbe fortdauernd; es geht nicht wieder verloren, da keine Atome ihnen entgegen durch die Membran zurückgehen können. Wenn dies der Fall wäre, so würde damit Wärmebewegung wieder geordnet und eine Durchbrechung des CARNOT'schen Gesetzes möglich sein.

Allerdings ist eine solche Ordnung der Wärmebewegung noch nicht nachgewiesen; aber man hat doch etwas gefunden, was vielleicht eine sichtbare, directe Folge der Wärmebewegung ist, die sogenannte BROWN'sche Molecularbewegung. In den feinen Zellen der organischen Gewebe kann man erkennen, das Partikelchen von äusserster Kleinheit, die an der Grenze unseres mikroskopischen Sehens liegen und die wir schon nicht mehr ganz deutlich unterscheiden können, sich unregelmässig hin und her bewegen, und zwar um so lebhafter, je kleiner diese Theilchen sind. Diese müssen zwar noch sehr viel gröfser sein als die Atome, aber doch immerhin schon so klein, dafs es denkbar wäre, dafs die Atome mit ihren zum Theil aufserordentlich grofsen Geschwindigkeiten gelegentlich auch einmal eine Gesamtwirkung hervorbringen, welche einem jener gröfseren Körperchen einen Anstofs geben, durch welchen es nach einer Richtung hinfliegt. Diese erkennbare Bewegung wäre dann eine unmittelbare Folge der Wärmebewegung. Ferner kommen bei den niederen Pflanzen Vegetationsprocesse vor, für die wir eigentlich keine Kraftquelle anzugeben wissen; es wachsen manche Pilze und vergröfsern ihre Substanzmenge im Dunkeln, wo die sonst durch das Licht den Pflanzen gewährte Kraftquelle der chemischen Processe fortfällt. Da stöfst dann die Frage auf, ob die Kraft nicht dadurch gewonnen wird, dafs diese Pflanzen die Wärmebewegung ordnen, die in den feuchten Theilen ihrer Gewebe stattfinden.

Das sind jedoch nur Vermuthungen, keine Thatsachen. Aber man mufs sich doch über den besonderen Charakter der Schwierigkeit der Verwandlung von Wärme in Arbeit klar werden, und da zeigt uns die nähere Betrachtung der irreversiblen Processe, dafs diese Schwierigkeit darin begründet ist, dafs wir Menschen nicht

die Mittel haben, die Wärmebewegung zu ordnen, weil wir die einzelnen Atome nicht anpacken können. So können wir die beschränkte Verwandelbarkeit der Wärmeenergie begreifen.

Fünftes Kapitel.

Eine Anwendung des Entropiebegriffes.

§ 61. Theorie der thermoelektrischen Phänomene.

Wir wollen nun die Erscheinungen der Thermoströme vom Standpunkte der mechanischen Wärmetheorie aus betrachten und dabei insbesondere eine fruchtbare Anwendung unserer Kenntnifs von den Eigenschaften der Entropie machen. Die Thatsache, von der wir ausgehen, ist die, dafs wenn zwei verschiedene Metalle, z. B. Wismuth und Antimon, an zwei Stellen so zusammengelöthet sind, dafs sie einen geschlossenen Kreis bilden, dafs dann, wie SEEBECK fand, ein „Thermostrom“ entsteht, wenn die eine Löthstelle eine höhere Temperatur hat, als die andere. Und zwar geht in dem erwähnten Falle an der wärmeren Löthstelle der positive Strom vom Wismuth zum Antimon; an der kälteren umgekehrt. Der entstandene Thermostrom kann zur Leistung von mechanischer Arbeit benutzt werden; wir werden später eingehender (§ 69) von der Arbeitsfähigkeit elektrischer Ströme sprechen; es genügt jetzt Folgendes zu wissen.

Von einem Strome von der Intensität I , erzeugt von der elektromotorischen Kraft E (beide gemessen in absoluten Einheiten), kann während der Zeiteinheit die mechanische Arbeit $I \cdot E$ geleistet werden; bei Benutzung des OHM'schen Gesetzes $IW = E$ für den Widerstand W des Leitungskreises kann der Werth der Arbeit auch in der Form $I^2 W$ geschrieben werden. Diese Stromarbeit erscheint, wenn der Strom nicht zu anderweitigen Arbeitsleistungen benutzt wird, im Leitungskreise als entwickelte Wärmemenge, deren mechanisches Äquivalent, wie zuerst JOULE gefunden hat, den obigen Werth hat. Wird nun aber der Strom zur mechanischen Arbeitsleistung benutzt, z. B. durch einen elektromagnetischen Motor, etwa von der in Band I 2 dieser Vorlesungen S. 221 beschriebenen Construction, so tritt in diesem nach den Grundgesetzen der Induction von FRANZ NEUMANN und LENZ eine der stromliefernden entgegengesetzt gerichtete elektromotorische Gegenkraft $-A$ auf. Indem diese über-

wunden wird, wird die Arbeit $+ A \cdot I$ pro Zeiteinheit geleistet. Im Allgemeinen wird nun durch einen Strom gleichzeitig sowohl Wärme erzeugt, als mechanische Arbeit geliefert werden können, so daß die insgesamt gelieferte Stromarbeit im Allgemeinen gleich ist pro Zeiteinheit:

$$I^2 W + A \cdot I$$

Würde man in dem gedachten Falle den Anker, d. h. den sich drehenden Magneten des Elektromotors festhalten, so ist $A = 0$, und es erscheint nur Wärme im Schließungskreise; läßt man den Anker rotiren und den Motor Arbeit leisten, so wird bei einer idealen¹⁾ Construction desselben die Gegenkraft A nahezu der stromliefernden elektromotorischen Kraft E entgegengesetzt gerichtet, aber gleich, und I sehr klein werden. Dann verschwindet I^2 gegen I , die JOULE'sche Stromwärme ist zu vernachlässigen, und es bleibt als Stromarbeit nur die mechanische $A I$.

So kann man sich auch das stromliefernde Thermoelement durch einen Elektromotor geschlossen und die mechanische Arbeit $I \cdot E$ pro Secunde liefernd denken. Dabei möge man sich die beiden verschieden warmen Löthstellen von einander durch lange dünne Drähte schlechten Wärmeleitvermögens getrennt denken, und auch die Umgebung der ganzen Leitung sich als „adiabatisch“ denken, so daß der Temperatenausgleich durch bloße Wärmeleitung vernachlässigt werden kann. Wir haben dann ursprünglich in den Metallen an der heißeren Löthstelle eine gewisse Wärmemenge von der höheren Temperatur ϑ_1 ; in denen an der kühleren eine Wärmemenge von der Temperatur ϑ_0 . Nach Ablauf einer Secunde haben wir die mechanische Arbeit $I \cdot E$ gewonnen; wir müssen uns fragen, worin deren Aequivalent verborgen ist. — Da wir die irreversible Erzeugung von Stromwärme und die Wärmeleitung ausgeschlossen haben, werden wir vermuthen dürfen, daß der Proceß ein reversibler sei. Wir werden in der

¹⁾ Ideal wäre diese Construction nur in dem Sinne, daß bei ihr der Strom keine irreversible JOULE'sche Wärme, sondern nur reversible mechanische Arbeit liefert. Dabei läuft aber wegen der Kleinheit von I der Motor nur ungemein langsam, und wie alle vollkommen reversiblen Prozesse, würde auch dieser der Arbeitsgewinnung aus Strom unendlich lange Zeit erfordern. In technischem Sinne wäre eine solche Construction also nichts weniger als ideal. Vielmehr würde für die Technik die beste Construction diejenige sein, bei welcher der Motor bei gegebener Stromquelle pro Sekunde die meiste Arbeit liefert, bei welcher also seine Leistung am größten ist. Letzteres ist derjenige Fall, von welchem in Band I. 2 dieser Vorlesungen p. 229 Zeile 15 von unten die Rede ist.

That, statt aus Temperaturdifferenz der Löthstellen Strom zu erhalten, auch aus letzterem erstere erhalten können und zwar folgendermaßen. Drehen wir durch Aufwand äufserer Arbeit den ursprünglich bei gleichtemperirten Löthstellen stromlosen Motor, so wird er zum Stromgenerator; wir können erwarten, dafs er dann eine Temperaturdifferenz zwischen den beiden Löthstellen erzeugt, die wiederum hernach einen Thermostrom liefern, den Motor drehen und äufsere Arbeit erzeugen könnte. Dafs ein Strom von aussen in einen Leiterkreis mit anfänglich gleichtemperirten Löthstellen hineingeschickt die eine Löthstelle erwärmt, die andere abkühlt, ist das von PELTIER nachgewiesene Phänomen; und indem wir dieses mit in Betracht ziehen, können wir den ganzen Vorgang nun in folgender Weise verstehen.

Der durch Temperaturdifferenz der Löthstellen erzeugte Thermostrom bringt durch Peltiereffect Abkühlung der heifseren, Erwärmung der kälteren Löthstelle hervor. Der heifseren Löthstelle wird dadurch eine gewisse Wärmemenge Q_1 entnommen, der kälteren eine kleinere Wärmemenge Q_0 zugeführt; die Differenz ($Q_1 - Q_0$) wird in Stromarbeit $I \cdot E$ verwandelt:

$$Q_1 - Q_0 = I \cdot E$$

Bei dem Hineinschicken eines umgekehrten Stromes kehrt sich auch der Peltiereffect um; diejenige Löthstelle, welche sich zuvor beim Thermostrom abkühlte, wird jetzt wieder erwärmt; die andere, die sich erwärmte, abgekühlt. Die Erwärmung durch Peltiereffect kehrt also ihr Vorzeichen mit der Stromrichtung um; sie ist, wie alle umkehrbaren Stromwirkungen, der ersten Potenz der Stromstärke I proportional, so lange I nur klein ist, jedenfalls aber nur von ungeraden Potenzen von I abhängig, nicht von geraden; während die irreversible JOULE'sche Wärme dem Quadrate der Stromstärke proportional ist. Durch den Peltiereffect entstehen gleichzeitig wieder die früheren thermoelektrischen Kräfte E , jetzt als Gegenkräfte, welche durch den hineingeschickten Strom I überwunden werden, wobei der einen (kälteren) Löthstelle die Wärmemenge Q_0 entnommen wird, der anderen (wärmeren) Löthstelle die gröfsere Wärmemenge Q_1 zugeführt wird, indem die Arbeit des dabei von aussen hineingeschickten Stromes $I \cdot E$ reversibel in Wärme verwandelt und zu Q_0 hinzugefügt wird:

$$Q_1 = Q_0 + I \cdot E$$

Das PELTIER'sche Phänomen tritt zunächst an der Berührungsstelle zweier verschiedener Metalle auf; es fragt sich aber, ob sich

nicht auch die Berührungsstelle zweier verschieden temperirter Stücke desselben Metalles ebenso wie eine Löthstelle verhält, so daß auch sie Sitz einer elektromotorischen Kraft ist und auch an ihr beim Hindurchsenden eines Stromes Wärmeezeugung bezw.-absorption stattfindet. Daß dies in der That der Fall sein muß, läßt sich aus den Eigenschaften der Entropie folgendermaßen herleiten. Wenn wir uns einen geschlossenen Kreis von „linearen“ Leitern, etwa Drähten, denken, so können wir irgend eine Stelle durch die von einer bestimmten Stelle aus gerechnete Bogenlänge s definirt denken. Die in einem Leiterstück ds entwickelte Peltierwärme sei dQ . Da nun in Folge der getroffenen Anordnungen alle vorkommenden Prozesse reversibel sind, muß die Entropie des Systems constant bleiben, oder es muß die Summe aller Entropieänderungen gleich Null sein, also nach (68):

$$\sum \left(\frac{dQ}{\vartheta} \right) = 0$$

Die \sum über alle Teile des Systems kann als Integral über alle Leiterelemente ds geschrieben werden:

$$\int_s \frac{dQ}{\vartheta} = 0$$

wo das Integral über alle Werte von s bis zur Rückkehr zum Ausgangspunkte des Leitungskreises zu erstrecken ist. Das Integral kann nur verschwinden, wenn der Integrandus ein vollkommenes Differential einer (eindeutigen) Function von s ist; und da wir vorhin erkannten, daß die Peltierwärme dQ der Stromstärke I proportional ist, können wir also schreiben:

$$\frac{dQ}{\vartheta} = I \frac{d\psi}{ds} \cdot ds$$

wo ψ eine von I unabhängige Function von s ist; oder:

$$dQ = I \cdot \vartheta \frac{d\psi}{ds} \cdot ds$$

Nun ist die algebraische Summe $\sum dQ$ aller entwickelten Peltierwärmern, wie wir sahen, gleich:

$$Q_1 - Q_0 = I \cdot E$$

wo E die auftretende thermoelektrische Gegenkraft bedeutet, oder die von der Stromeinheit $I = 1$ in der Zeiteinheit reversibel aus Arbeit producirt Wärmemenge. Bilde ich andererseits $\sum dQ$ aus

dem als Ausdruck des zweiten Hauptsatzes gefundenen obigen Werthe von dQ , so folgt bei Weglassung von I :

$$E = \int_s \vartheta \frac{d\psi}{ds} ds$$

und durch partielle Integration:

$$E = \vartheta \cdot \frac{s-\delta}{s+\delta} \psi - \int \psi \frac{\partial \vartheta}{\partial s} ds$$

Das erste Glied giebt an solchen Stellen der Leitung Beiträge, wo wegen Discontinuität der Function ψ die Integration unterbrochen werden muß; solche Discontinuitäten würden eintreten da, wo Discontinuitäten der materiellen Beschaffenheit, also Löthstellen vorhanden wären; das sind die längst bekannten gewöhnlichen thermoelektrischen Kräfte. Wenn wir den Wert von ψ für das eine Metall mit ψ_1 , den für das andere mit ψ_2 bezeichnen, die Temperatur der heißeren Löthstelle mit Θ , die der kühleren mit ϑ , so wird die Gröfse der SEEBECK'schen thermoelektrischen Kraft:

$$\begin{aligned} \vartheta \overline{\psi} &= \Theta(\psi_2 - \psi_1) + \vartheta(\psi_1 - \psi_2) \\ &= (\Theta - \vartheta)(\psi_2 - \psi_1) \end{aligned}$$

also proportional der Temperaturdifferenz der Löthstellen. Nun giebt es manche Combinationen, z. B. Eisen mit Kupfer, bei denen die Versuche auch nicht annähernde Proportionalität der elektromotorischen Kraft mit der Temperaturdifferenz der Löthstellen ergeben haben. Das erklärt sich aus dem Hinzutritt des zweiten Gliedes in E ; dieses ist abhängig von der örtlichen Temperaturänderung in der Leitung auch innerhalb von Stücken desselben Metalles, und bedeutet das Auftreten thermoelektrischer Gegenkraft und des Peltierphänomens an Stellen, wo jene Temperaturdifferenzen vorhanden sind, lediglich als deren Folge. Werden wiederum umgekehrt durch directe Erwärmung (ohne äußere Stromzufuhr) jene Temperaturdifferenzen primär erzeugt, so rufen sie eine thermoelektrische Kraft hervor; ein im Sinne der letzteren fließender Strom muß dann denjenigen Peltiereffect haben, daß die vorhandenen Temperaturunterschiede auf dem Drahte ausgeglichen werden.

Zur Ableitung dieser Resultate mußten die Prozesse reversibel sein, und die Wärmeleitung, sowohl von Löthstelle zu Löthstelle, als auch bei den letzten Betrachtungen innerhalb ein und desselben Metalles ausgeschlossen gedacht werden. Thatsächlich werden sich

nun die abgeleiteten reversiblen Phänomene zu der Wärmeleitung (und der JOULE'schen Wärme) addiren, und wir erhalten dann folgende Combination der Erscheinungen. Haben wir in einem übrigens homogenen Drahte Temperaturgefälle, so entsteht in ihm eine thermoelektrische Kraft von der einen oder der anderen Richtung; ein durch den Draht hindurchfließender Strom derselben Richtung beschleunigt den durch Leitung allein bewirkten Temperaturausgleich, so als ob durch ihn die Wärmeleitfähigkeit verbessert würde, während ein umgekehrter Strom die letztere verschlechtert erscheinen läßt. Diesen nach ihm benannten Effect hat Sir WILLIAM THOMSON experimentell nachgewiesen. Es sind dabei zwei Fälle zu unterscheiden: Entweder hat die elektromotorische Kraft, welche durch das Temperaturgefälle erzeugt wird, dieselbe Richtung wie letzteres; dann wird der Wärmestrom durch einen in dem Draht fließenden elektrischen Strom von gleicher Richtung beschleunigt; oder aber die elektromotorische Kraft durch den Temperaturabfall hat eine dem letzteren entgegengesetzte Richtung, dann muß der elektrische Strom dem Wärmestrom entgegengesetzt gerichtet sein, wenn er ihn beschleunigen soll. In der Sprache der dualistischen Theorie wandert nun im Strom die positive Elektrizität mit dem Strom, die negative ihm entgegen. Die beiden obigen Fälle des Thomsoneffects kann man daher auch dahin beschreiben, daß in dem ersteren Falle die strömende positive, im zweiten die negative Elektrizität zugleich Wärme mit sich führe; jenes ist für Kupfer, letzteres für Eisen und Antimon der Fall.

Haben wir zwei Metalle an zwei Stellen zu einem Leitungskreis verlöthet, so bringt Temperaturdifferenz der Löthstellen immer zugleich in jedem der beiden Metalle Temperaturgefälle hervor und damit in jedem derselben eine elektromotorische Kraft der zweiten Art, die bei zwei verschiedenen Metallen im Allgemeinen sich nicht aufheben werden. Bei der Combination zweier Metalle mit entgegengesetztem Sinn des Thomsoneffectes werden sie sich sogar verstärken, so bei Kupfer mit Eisen. Das Zusammenwirken der elektromotorischen Kräfte der ersten und der zweiten Art kann dann solche Folgen haben, wie bei Kupfer-Eisen: daß die Stromstärke mit steigender Temperaturdifferenz der Löthstellen zunächst zunimmt, ein Maximum erreicht, wieder abnimmt, um bei einer Differenz von 284° gleich Null zu werden und bei noch größeren Differenzen die Richtung umzukehren.

Es könnte sehr wohl sein, daß alle thermoelektrischen Kräfte allein von der zweiten Art sind, also allein durch das Temperatur-

gefälle innerhalb ein und desselben Metalles bedingt sind. Dann würde vielleicht in dem Zusammenhang zwischen Wärmestrom und galvanischem Strom die Aufklärung aller thermoelektrischen Phänomene zu finden sein, wobei für die Leitung der Elektrizität die Theorie der Elementarquanten anzuwenden wäre, wie ich sie in der Rede zu FARADAY'S Gedächtnifs auseinandergesetzt habe.

Zweiter Abschnitt.

Die freie Energie und die Anwendungen ihres Begriffes.

Erstes Kapitel.

Die Bedeutung der thermodynamischen Potentiale und der freien Energie.

§ 62. Ueber thermodynamische Potentiale.

Bisher haben wir die Sätze der Thermodynamik meist in Formen ausgesprochen, bei denen v und ϑ als die unabhängigen Urvariablen betrachtet wurden. Außer p , welches durch die Zustandsgleichung gegeben ist, hatten wir es dann noch mit zwei anderen Functionen des Zustandes, also der Urvariablen zu thun: mit der gesammten Energie U , welche in der Masseneinheit des Körpers enthalten ist, und mit der Entropie S . Die beiden Hauptsätze lassen sich in der Doppelgleichung hinschreiben:

$$dQ = \vartheta dS = dU + pdv$$

wo man sich die Wärmemenge dQ , da ein Theil von ihr einfach gleich der mechanischen Arbeit pdv gesetzt ist, ebenfalls nach ihren mechanischen Aequivalenten gemessen zu denken hat. Schreibt man die zweite der Gleichungen:

$$dU = \vartheta dS - pdv \tag{71}$$

so können wir dies auch auffassen als partielle Differentialgleichung zwischen U , ϑ , p als Functionen von S und v als Urvariablen. Da wir auf der linken Seite das vollständige Differential der Function U haben, folgt für die Factoren von dS und dv auf der rechten Seite:

$$\vartheta = \frac{\partial U}{\partial S} \tag{71a}$$

und:

$$-p = \frac{\partial U}{\partial v} \quad (71b)$$

Hier bedeutet $\partial U/\partial S$ nichts anderes als das Verhältniß zwischen Energie und Entropieänderung unter der Voraussetzung, daß die andere Variable v constant bleibt; und analog bedeutet $\partial U/\partial v$ den Quotienten der Differentiale von U und v genommen, während die Entropie constant bleibt. Der Druck wird also gleich dem negativen partiellen Differentialquotienten der Energie nach dem Volumen. Das entspricht durchaus der Darstellungsweise conservativer Kräfte durch die potentielle Energie Φ in der reinen Mechanik; die Kraft, welche die x -Coordinate eines bestimmten Systempunktes a zu vergrößern strebt, ist dort:

$$X_a = - \frac{\partial \Phi}{\partial x_a}$$

Nun ist der Druck eine Kraft, welche das Volumen zu verkleinern strebt und (71b) drückt ihn für adiabatische Aenderungen vollkommen analog, aber mit Umkehr des Sinnes aus zu vorstehender, rein mechanischer Gleichung, obwohl wir jetzt auch noch die thermischen Verhältnisse berücksichtigen aufser den mechanischen. Denn während das Potential nur Function der Coordinaten der Systempunkte ist, hängt U nicht nur ab von der den Coordinaten analogen Raumabmessung v des Körpers, sondern auch noch von der Temperatur, oder von der anderen statt ϑ gewählten Urvariablen; in den Gleichungen (71) also von S . Der amerikanische Physiker J. W. GIBBS hat wegen jener Analogie in neuerer Zeit die innere Energie U bezeichnet als das thermodynamische Potential für adiabatische Aenderungen.

Nun kann man weiterhin auch noch andere Auffassungen herleiten. Auf beiden Seiten von (71) werde addirt $S d\vartheta$, so folgt:

$$dU + S d\vartheta = d(S \cdot \vartheta) - p dv$$

oder durch Zusammenfassung der vollständigen Differentiale, welche keinen weiteren Factor haben:

$$d(U - S \cdot \vartheta) = -p dv - S d\vartheta$$

Jetzt nehmen wir wieder die alten Urvariablen v und ϑ an, und führen eine neue Zustandsfunction ein durch die Bezeichnung:

$$H = U - S \cdot \vartheta \quad (72)$$

so haben wir die letzte Gleichung zu schreiben:

$$dH = -p dv - S d\vartheta \quad (73)$$

Hieraus ergibt sich dann wieder:

$$-p = \frac{\partial H}{\partial v} \quad (73a)$$

und:

$$-S = \frac{\partial H}{\partial \vartheta} \quad (73b)$$

Die Aenderung von H in $\partial H/\partial v$ ist aber hier so zu nehmen, daß dabei ϑ constant bleibt, nicht wie diejenige von U in $\partial U/\partial v$ nach (71b), wo S constant blieb. Auch hier ist also wieder p , d. h. die auf Veränderung der Variablen v hinwirkende Kraft, dargestellt als der partielle Differentialquotient einer Function nach dieser betreffenden Variablen, nur daß die Veränderung der Function jetzt für constante Temperatur vor sich geht. Deshalb hat GIBBS, der auch diese Form der Darstellung zuerst fand, die Function H das isotherme Potential genannt.

Die meisten physikalischen Untersuchungen im Laboratorium führen wir aus, indem wir die Temperatur derjenigen Körper constant halten, für welche wir ermitteln wollen, wie ihr Zustand von anderen Bedingungen beeinflusst wird. So z. B. wenn wir bei Gasen die Abhängigkeit des Volumens vom Druck suchen. Die Constanz der Temperatur können wir vollkommener und bequemer erreichen, als wir im Stande sind, das Eindringen fremder Wärmemengen ganz abzuhalten von dem Versuchsobjecte, also die Entropie constant zu halten. Im Ganzen ist es für die Darstellung der physikalischen Thatsachen viel wichtiger und viel leichter ausführbar, das Verhalten der Körper für isotherme Veränderungen kennen zu lernen, als für adiabatische. Daher hat auch das isotherme Potential H der Thermodynamik eine größere Bedeutung als das adiabatische U .

Lassen wir einen Körper sich von einem Anfangsvolumen v_0 zu einem Endvolumen v_1 isotherm ausdehnen, so ist die dabei geleistete äußere Arbeit, wie aus (73a) unmittelbar ersichtlich:

$$\int_{v_0}^{v_1} p \, dv = H_0 - H_1 \quad (74)$$

wo die beiden H -Werthe die constante Temperatur als Parameter enthalten. Ebenso wird bei einer adiabatischen Ausdehnung nach (71b) die von dem betreffenden Körper nach außen abgegebene Arbeitsleistung:

$$\int_{v_0}^{v_1} p \, dv = U_0 - U_1 \quad (75)$$

wo die beiden U -Werthe die constante Entropie als Parameter enthalten.¹⁾ [Die vom äusseren Druck selbst geleistete Arbeit, welche dem Körper zugeführt wird, hat jedesmal das entgegengesetzte Vorzeichen.]

Auch bei anderer Wahl der Urvariablen kann man solche Potentialfunctionen aufstellen, wenn man sich darauf beschränkt als wesentliche Eigenschaft der letzteren nur zu verlangen, daß sich durch ihre partiellen Differentialquotienten die anderen Zustandsfunctionen darstellen lassen, von der Beziehung zur Arbeit, wie durch (74) und (75) in den vorigen Fällen gegeben war, aber abieht. So z. B. kann es bei der Behandlung der gesättigten Dämpfe vorteilhaft sein, p als Urveränderliche zu haben, weil die Spannkraft am leichtesten experimentell bestimmt werden kann. Daneben kann man dann etwa S als Unabhängige einführen, indem man zu (71) auf beiden Seiten addirt das Differential von $p v$:

$$d(U + p v) = \vartheta dS + v dp$$

Hier tritt $(U + p v)$ als neue Function auf, deren Differentialquotient nach S genommen die Temperatur darstellt, nach p genommen das Volumen. Diese und andere Formen der Darstellung stehen aber an Bedeutung zurück hinter derjenigen durch das isotherme Potential H .

Wie p , S und die äussere Arbeit bei isothermen Processen durch H ausgedrückt werden, zeigen (73a), (73b) und (74). Auch die Gesamtenergie U des Körpers läßt sich vermöge (72) und (73b) durch H ausdrücken:

$$U = H - \vartheta \frac{\partial H}{\partial \vartheta}$$

Hieraus folgt:

$$\frac{\partial U}{\partial \vartheta} = - \vartheta \frac{\partial^2 H}{\partial \vartheta^2}$$

wo nach ϑ so zu differenziren ist, daß v gleichzeitig constant bleibt. Mithin gilt die Gleichung (4):

$$\frac{\partial U}{\partial \vartheta} = J \cdot \gamma$$

¹⁾ In (74) und (75) ist die gegen den Druck geleistete Arbeit ausgedrückt, ebenso wie in (126) der „Dynamik“ (herausgegeben von KRIGAR-MENZEL) die gegen die Systemkräfte von aussen geleistete Arbeit. Da aber, wie oben erwähnt, der Zusammenhang von p und v dem Sinne nach der umgekehrte ist, wie von X_a und x_a , so treten auch U und H in (74) und (75) entgegengesetzt auf, wie Φ in (126) der Dynamik.

und also:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial \vartheta^2} = -J \cdot \frac{\gamma}{\vartheta} \quad (76)$$

Da J , γ und ϑ nothwendig positiv sind, ist $\frac{\partial^2 H}{\partial \vartheta^2}$ stets negativ. Es wird also $-\partial H/\partial \vartheta = S$ mit steigender Temperatur wachsen. Diese Gleichung kann zur theilweisen Bestimmung des isothermen Potentials H benutzt werden. Zwar könnte H unmittelbar aus (72) angegeben werden, wenn U und S als Functionen von v und ϑ bekannt wären, was aber nur selten der Fall ist. Dagegen kann für viele Substanzen die spezifische Wärme γ bei constantem Volumen angegeben werden. Z. B. ist für ideale Gase γ constant und durch Integration von (76) nach ϑ :

$$\frac{\partial H}{\partial \vartheta} = -J\gamma \log \vartheta + f(v) \quad (77)$$

was zugleich nach (73b) der Werth von $-S$ ist. An Stelle der Constante, die bei der Integration eines totalen Differentialquotienten auftritt, erscheint hier bei der Integration nach der einen Variablen ϑ noch eine Function $f(v)$ der anderen Variablen. Diese können wir bestimmen daraus, dafs nach (73a)

$$\frac{\partial H}{\partial v} = -p$$

mithin für ein ideales Gas:

$$\frac{\partial H}{\partial v} = -\frac{R\vartheta}{v}$$

und also:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial v \partial \vartheta} = -\frac{R}{v}$$

Andererseits aus (77):

$$\frac{\partial^2 H}{\partial v \partial \vartheta} = f'(v)$$

mithin $f(v)$:

$$f(v) = -\int \frac{R}{v} dv = -R \log v + C$$

wo C nunmehr eine sowohl von ϑ als von v unabhängige Constante ist. Es ist also vollständig anstatt (77):

$$\frac{\partial H}{\partial \vartheta} = -J \cdot \gamma \cdot \log \vartheta - R \cdot \log v + C \quad 1) \quad (77a)$$

1) Dies muß nach (73b) = $-S$ sein. In (30) Seite 208 war der Werth von S für ein ideales Gas schon berechnet. Er wurde damals ausgehend von (13b) gefunden, wo auf der linken Seite die zugeführte Wärmemenge in calorischem Masse

Hieraus folgt durch nochmalige Integration:

$$H = -J \cdot \gamma \cdot (\vartheta \log \vartheta - \vartheta) - R \vartheta \log v + C \vartheta + C'$$

wo für C' aus (73a) folgt, dafs es wie C sowohl von ϑ als von v unabhängig ist. Für die innere Energie $U = H - \vartheta \frac{\partial H}{\partial \vartheta}$ eines Gases finden wir hieraus $C' + J \cdot \gamma \cdot \vartheta$. Im Allgemeinen kann man auf analogem Wege für einen gegebenen Körper zur Kenntnifs der Function H gelangen, wenn man seine physikalischen Eigenschaften genügend untersucht hat. Dann kann man z. B. von den beiden Differentialgleichungen:

$$(76) \quad \frac{\partial^2 H}{\partial \vartheta^2} = -J \cdot \frac{\gamma}{\vartheta} \quad \text{und} \quad (73a) \quad \frac{\partial H}{\partial v} = -p$$

ausgehen und mufs γ und p als Functionen von v und ϑ kennen. Durch zweimalige Integration von (76) erhält man H als Function von ϑ noch zwei willkürliche Functionen von v enthaltend, die aber durch (73a) bis auf zwei willkürliche Constanten bestimmt sind.

In anderen Fällen kann aber auch ein in Einzelheiten anderer Weg zweckmäfsig sein. So wollen wir auch noch die Function H bilden für ein Gemisch von zwei Aggregatzuständen derselben Substanz, wie es auch schon in § 55 betrachtet wurde. Bei einer Flüssigkeit, über der sich ihr gesättigter Dampf befindet, können v und ϑ als Zustandsvariable genommen werden; der Druck p ist gleich der Spannung des gesättigten Dampfes und von v unabhängig; nur Function der Temperatur. Bei isothermer Wärmezufuhr ändert sich nur v , während ϑ und p constant bleiben. Ganz dasselbe würde übrigens gelten, wenn über einem festen Körper sein gesättigter Dampf sich befindet. In beiden Fällen ergibt die Integration von (73a):

$$H = -p v + \psi(\vartheta)$$

steht. Zu Anfang dieses Kapitels, bei Ableitung der Gleichung (71) haben wir aber verabredet, nunmehr die zugeführte Wärmemenge dQ durch ihr mechanisches Aequivalent $J \cdot dQ$ zu messen, welches auch noch in den Gleichungen (12) bis (13a) auf der linken Seite stand. Dividiren wir dieses mechanische Aequivalent $J dQ$ durch ϑ , so erhalten wir das dS der Gleichung (71); es ist also unser jetziges dS gleich der mit J multiplicirten rechten Seite der Gleichungen (13b) bis (14a). Aus letzterer folgte damals (30) an dessen Stelle also jetzt:

$$J \cdot \gamma \cdot \log \vartheta + J \cdot (c - \gamma) \cdot \log v = \text{Const.}$$

tritt. Wegen $J \cdot (c - \gamma) = R$ ist die linke Seite in der That entgegengesetzt gleich der rechten von (77a), bis auf die willkürliche Constante C , die auch stets in S willkürlich bestimmbar bleibt, da S nur durch die Differentialbeziehung $dQ/\vartheta = dS$ defnirt ist.

A. d. H.

Die reine Temperaturfunction ψ könnte auch noch bis auf zwei Constante durch anschauliche physikalische Größen ausgedrückt werden, im vorliegenden Falle statt vermöge der Gleichung (76)

durch die Gleichungen $S = -\frac{\partial H}{\partial \vartheta}$ und durch: $dQ = \vartheta dS$, wo dQ

durch Gleichung (56) bzw. die (64) vorhergehenden Ausdrücke gegeben ist. Dadurch würden dann die latente Wärme und die specifischen Wärmen c bzw. h von Flüssigkeit bzw. Dampf eingeführt. Für den extremen Fall, daß Alles sich im dichteren Aggregatzustande befindet, ist, wenn das Volumen v der Masseneinheit für ihn den Werth v_0 hat, der Werth von H :

$$H_0 = -p v_0 + \psi(\vartheta)$$

Also wird der Ueberschuß des Werthes, den die Function H für den Dampf gegenüber demjenigen Werthe hat, wenn die ganze betrachtete Masseneinheit sich im dichteren, sei es festen, sei es flüssigen Aggregatzustand befindet:

$$H - H_0 = -p(v - v_0)$$

Dabei ist p die Sättigungsspannung bei der betreffenden Temperatur für den Dampf in Berührung mit dem flüssigen oder auch mit dem festen Aggregatzustand, dessen specifisches Volumen v_0 ist.

§ 63. Die freie Energie.

Die wichtigste Seite der Bedeutung von H ist die durch (74) gegebene, daß die Arbeit, welche der Körper gegen äußeren Druck leistet, bei isothermen Aenderungen gleich ist der Abnahme von H . Nun gehen Veränderungen in dem Zustande des Körpers unter Einwirkung bloß der inneren Kräfte, d. h. wenn die äußeren Kräfte ihm keine Arbeit zuführen, immer nur so vor, daß dabei äußere Arbeit geleistet wird. Ein sich selbst überlassenes Gas dehnt sich aus, soweit es kann; dabei verrichtet der Druck des Gases Arbeit, wenn er einen Aufsendruck überwindet, und zwar so lange, bis etwa in Folge der Dehnung des Volumens der Druck des Gases einen ihm vollständig das Gleichgewicht haltenden Gegendruck findet.¹⁾ Von selbst kann immer nur eine solche Aenderung eintreten, bei welcher die Schnelligkeit der von inneren Kräften her-

¹⁾ Von selbst kann unter den bereits in unseren Betrachtungskreis gezogenen Veränderungen außer Ausdehnung eines Gases isotherm auch noch Verdampfen einer Flüssigkeit eintreten; niemals aber tritt von selbst isotherm Contraction eines Gases oder Condensation eines Dampfes ein. A. d. H.

vorgerufenen Bewegung von Null anfangend allmählich wächst; oder auch ohne Beschleunigung nur in Gang erhalten werden kann, wenn genügende Gegenkraft vorhanden ist. Solche von selbst eintretende Bewegung mit Erzeugung von lebendiger Kraft oder von äußerer Arbeit muß dann nothwendig in der im Körper vorhandenen Arbeitsfähigkeit ihren Ursprung haben. Nun sahen wir, daß bei isothermen Aenderungen die nach außen abgegebene Arbeit gleich ist der Abnahme von H ; diese Function ist also das Maß der äußeren Arbeitsfähigkeit des Körpers bei isothermen Processen, und es ist weiter ersichtlich, daß nur solche Veränderungen von selbst eintreten können, bei welchen H abnimmt, vorausgesetzt, daß die Temperatur constant bleibt. Ebenso verhält sich die potentielle Energie bei den rein mechanischen Veränderungen in Körpersystemen, in denen nur conservative Kräfte wirken; aus dem Zustand der inneren Ruhe heraus werden immer nur solche Veränderungen von selbst eintreten können, bei welchen der innere Arbeitsvorrath abnimmt. Dies macht sich ja bekanntlich besonders bei Charakterisirung von Gleichgewichtszuständen als stabil oder als labil geltend. Soll aus der Ruhe in irgend einer Lage des Systems, einerlei ob Gleichgewichtslage oder nicht, Bewegung eintreten, so muß potentielle Energie in lebendige Kraft, die ursprünglich den Werth Null hat, verwandelt werden. Aus der Ruhe heraus geschieht daher die Bewegung stets im Sinne der abnehmenden potentiellen Energie. [In stabilen Gleichgewichtslagen ist die potentielle Energie ein Minimum, kann also bei Bewegung nicht abnehmen, sondern nur zunehmen; deshalb kann ohne Zufuhr äußerer Energie von stabilen Gleichgewichtslagen aus Bewegung nicht stattfinden; wohl aber von labilen aus (durch eine unendlich kleine auslösende Ursache), da in ihnen die potentielle Energie ein Maximum ist, und bei eintretender Bewegung abnimmt.] In gleicher Bedeutung wie die potentielle Energie tritt jetzt das isotherme Potential H auf. Wenn die Temperatur des Körpers constant gehalten wird, kommt es nicht an auf die Veränderung der Gesamtenergie U des Körpers; sondern die Entscheidung giebt dann die Function H ; vom Ruhezustand aus gehen, ununterstützt durch anderweitige Arbeitskräfte, nur solche Veränderungen freiwillig von Statten, durch welche die Function H verkleinert wird.

H ist die äußere Arbeitsfähigkeit bei isothermen Processen; die aus H gewonnene mechanische Arbeit ist unmittelbar verwandelbar in jede beliebige Form; der durch H repräsentirte innere Arbeitsvorrath des Körpers ist also ohne Temperaturänderung frei verwandelbar. H

ist aber nicht die ganze innere Energie des Körpers, da diese gleich $U = H + \vartheta . S$; es existirt also vielmehr noch ein anderer Theil $\vartheta . S$ der Gesamtenergie, welcher ohne Temperaturänderungen nicht wirksam werden kann. Unter diesen Umständen habe ich geglaubt, dieses Verhältnifs am besten bezeichnen zu können dadurch, daß ich für die Function H den Namen „freie Energie des Körpers“ gewählt habe; d. i. derjenige Theil, welcher ohne Temperaturänderung unmittelbar ins Leben treten, Veränderungen und mechanische Arbeit hervorbringen kann.

Der andere Theil $\vartheta . S$ der inneren Energie kann bei isothermen Processen nicht in Arbeit umgesetzt werden; er soll als gebundene Energie bezeichnet werden. Abgesehen von der Veränderlichkeit von S erscheint dann die gebundene Energie als proportional der absoluten Temperatur ϑ , und deren Factor S erscheint also als Capacität des betreffenden Körpers oder Systems für gebundene Energie. Daß die Wärme, die in einem Körper enthalten ist, nicht unmittelbar zur Gewinnung anderer Energieformen verwendet werden kann, wissen wir ja schon. Bei nicht isothermen Processen kann äußere Arbeit auf Kosten beider Antheile der gesammten inneren Energie U gewonnen werden, sowohl durch Abnahme der freien, als auch der gebundenen Energie.

Die Aenderung der gebundenen Energie wird:

$$\begin{aligned} d(\vartheta . S) &= \vartheta . dS + S d\vartheta \\ &= dQ + S d\vartheta \end{aligned}$$

Der erste Theil dQ ist die durch ihr mechanisches Aequivalent gemessene Wärme, welche von außen her dem Körper zugeleitet wird, und in ihrem vollen Werth zur Vermehrung der gebundenen Energie beiträgt. Der andere Theil $S d\vartheta$ entspricht Temperaturänderungen ohne Wärmezufuhr. Adiabatische Temperaturerhöhung giebt also Steigerung, Temperaturabnahme auch Abnahme von gebundener Energie. In der That können wir letztere nur dadurch als äußere Arbeit wieder gewinnen, daß wir eine reversible Temperaturerniedrigung bewirken, wie z. B. bei den adiabatischen Ausdehnungsprocessen. Die Arbeitserzeugung bei Kreisprocessen mit thermodynamischen Maschinen ist dann so zu begreifen, daß eines-theils bei den beiden adiabatischen Theilen des Processes zusammen-genommen gebundene Energie des ganzen Systems durch Abkühlung übergeführt wird in Arbeit, die nach außen hin verwendet werden kann. Die Wiederherstellung der ursprünglichen Temperatur der

Maschine muß dann so geschehen, daß auf dem Rückwege (bei der Erwärmung) das S kleiner gemacht wird; dann wird auf ihm zwar ein Theil der gewonnenen äußeren Arbeit wieder in gebundene Energie übergeführt, aber ein kleinerer Theil, als bei der Abkühlung gewonnen worden war. Andererseits wird aber bei dem Kreisproceß auch Arbeit gewonnen auf Kosten der freien Energie H des ganzen Systems, und zwar bei den isothermen Theilen des Processes ausschließlicly auf Kosten der freien Energie.¹⁾

Die Aenderung der freien Energie ist allgemein:

$$dH = \frac{\partial H}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{\partial H}{\partial v} dv$$

und nach (73a) bezw. (73b):

$$dH = -S d\vartheta - p dv$$

Im ersten Gliede haben wir den Betrag, um welchen bei Temperatursteigerung die gebundene Energie zunimmt, als Abnahme der freien Energie. Im zweiten Gliede tritt die dem System von außen zugeführte Arbeit ($-p dv$) als Vermehrung der freien Energie auf. Das in Wärme verwandelte Aequivalent der zugeführten Arbeit bleibt also frei verwandelbar, während die als solche zugeführte Wärmemenge dQ nur zur Vermehrung der gebundenen Energie beiträgt.

Mit Hilfe der freien Energie H , durch deren Aenderungen die Entropie S und die äußere Arbeit gegeben sind, kann man alles erkennen, was man für das Verständnifs von Zustandsänderungen wissen muß. Die Function H aber kann man in vielen Fällen

¹⁾ Die Arbeitsleistung δA beim CARNOT'schen Kreisproceß ist gleich der Abnahme der inneren Energie U des aus Wärmereservoir, Kühler und Maschine bestehenden Systems:

$$\delta A = -dU = -dH - d(S \cdot \vartheta)$$

Weiter ist:

$$d(S \cdot \vartheta) = \Sigma(dQ) + \Sigma(S d\vartheta)$$

Für jeden der beiden Wärmeübergänge, vom Wärmereservoir an die Maschine, von dieser an den Kühler, kommt immer je ein und dasselbe dQ für den einen Körper positiv, für den anderen negativ in Betracht, so daß insgesamt $\Sigma(dQ) = 0$ ist. Temperaturänderungen $d\vartheta$ kommen nur bei der Maschine vor; bei dem Proceß $\mathfrak{B}\mathfrak{C}$ in Fig. 30 Seite 210 ist $S d\vartheta = -S_1 \cdot \delta\vartheta$; bei dem Proceß $\mathfrak{D}\mathfrak{A}$ ist $S d\vartheta = +S_0 \cdot \delta\vartheta$. Es wird also $\Sigma(S d\vartheta) = -(S_1 - S_0) \cdot \delta\vartheta$ und wir erhalten schließlicly für die geleistete äußere Arbeit:

$$\delta A = -dH + (S_1 - S_0) \cdot \delta\vartheta$$

an welchem Ausdruck das im Text Gesagte ersichtlich ist.

A. d. H.

angeben, ohne dafs man durch ganze reversible Kreiswege hindurchzugehen braucht. Ihre Einführung ist ein grofser Gewinn für die Einsicht und eine wesentliche Vereinfachung der Rechnung. Seitdem man die „freie Energie“ in der Theorie anwendet, ist es gelungen, eine ganze Reihe von chemischen, elektrischen und anderen Processen in thermodynamischer Beziehung völlig zu durchschauen, und damit hängen wesentlich die neueren Fortschritte der Thermodynamik zusammen.

§ 64. Erweiterung der Zahl der Zustandsvariabeln und des Kraftbegriffs.

Bisher haben wir stets angenommen, dafs der Zustand des Körpers abhängig sei von zwei Variabeln, als deren eine fast immer die Temperatur gewählt wurde. Als die andere Variable wurde meist das Volumen gewählt, und es war dann von besonderer Bedeutung, dafs das Product von Volumveränderung dv mit der Kraft p , welche einer solchen entgegensteht, gleich war der geleisteten Arbeit. Aehnliches kann man nun auch erkennen, wenn eine Abhängigkeit des Zustandes von anderen Variabeln oder von einer gröfseren Anzahl solcher vorkommt. Betrachten wir z. B. einen festen Körper, der aufser Temperaturänderungen auch elastische Deformationen erleiden kann. Letztere können von doppelter Art sein: Volumenänderungen; oder blofse Formänderungen (Scheerungen) ohne Volumenänderung. Die fest-elastischen Körper widerstehen beiderlei Veränderungen, aber mit verschiedener Kraft, entsprechend den beiden Constanten der Elasticität eines isotropen Körpers. Bei der Definition des Zustandes eines fest-elastischen Körpers müssen wir also im Allgemeinen neben Aenderungen der Temperatur noch solche des Volumens und solche der Form berücksichtigen, und erhalten für die beiden letzteren auch verschiedene Werthe von der Arbeitsleistung. Noch complicirter würden die Verhältnisse für Krystalle, welche nach verschiedenen Richtungen verschiedene Elasticität haben; bei ihnen würde die Zahl der Variabeln, welche bei Bestimmung des Zustandes neben der Temperatur zu berücksichtigen sind, noch gröfser. In anderen Fällen kann Veränderung des Aggregatzustandes, oder chemische Veränderung, oder Elektrizitätsentwicklung vorkommen, welche mit Arbeitsleistungen verbunden sind. Da in vielen Fällen das Volumen v eine der Variabeln ist, sollen diese im Allgemeinen mit v_1, v_2, \dots bezeichnet werden. Der Volumenänderung widersteht der Druck p ; die Veränderungen der anderen

analogen Variablen erfahren ebenfalls einen Widerstand, welchen wir als die entgegenstehende Kraft bezeichnen wollen; sie habe für ein v_a die GröÙe P_a , welche dadurch definirt sei, daÙ $P_a dv_a$ die Arbeit bezeichne, welche der Körper durch die Veränderung dv_a leistet und nach auÙen abgibt. Dabei ist zu bemerken, daÙ diese P_a sehr häufig Gruppen verschiedener Kräfte sind, gegen welche dann und nur dann Arbeit geleistet wird, wenn v_a sich ändert. Es sollen aber keine Beiträge zur Arbeit vorkommen von der Form $P_a dv_b$; d. h. die „Kräfte“ sollen so definirt sein, daÙ sie keine Arbeit leisten, wenn irgend eine andere Variable sich ändert als gerade die, an welcher die betreffende „Kraft“ angreift.

Wir finden hier eine Verallgemeinerung des Begriffs der Kraft, wie sie schon von LAGRANGE analog für „Coordinationen“ gemacht wurde, als allgemeinen Variablen, durch welche die Lage der Massenpunkte des Systems bestimmt wird. Bei den einfachen Bewegungskräften, deren Begriff NEWTON gebildet hat, haben wir ja ursprünglich bei materiellen Punkten mit den Coordinaten x_a, y_a, z_a , auf welche Kräfte von den Componenten X_a, Y_a, Z_a wirken, für die Veränderung δx_a der x -Coordinate des Massenpunktes a als Werth der Arbeit $X_a \delta x_a$. Aber auch schon bei Massensystemen, z. B. einem starren Körper, der um eine Axe drehbar ist, treten Aggregate von Kräften auf, die alle auf ein und dieselbe Lageänderung hinwirken, nämlich auf eine Drehung. Es können an verschiedenen Punkten des Körpers Kräfte angreifen, deren jeder ein bestimmtes statisches oder Drehungs-Moment zukommt, gleich dem Hebelarm, an dessen Ende die Kraft angreift, multiplicirt mit deren auf dem Hebelarm senkrecht stehenden Componente. Die Summe aller einzelnen Drehungsmomente, oder das gesammte Drehungsmoment multiplicirt mit dem Winkel der Drehung giebt dann die Arbeit. Hier ist also das Gesamtdrehungsmoment schon eine Gruppe solcher allgemeiner Kräfte P_a , die auf Aenderung δv_a des Drehungswinkels v_a hinwirken, und der Drehungswinkel ist nicht mehr eine lineare Länge, wie die δx_a , wenn wir ihn auch als eine solche darstellen können, nämlich als Verschiebung eines Punktes im Abstände 1 von der Drehungsaxe, welche Art der Abmessung aber nicht nothwendig ist. Eine derartige Verallgemeinerung des Kraftbegriffs in der Mechanik rührt also im Wesentlichen schon von LAGRANGE her.¹⁾

¹⁾ Vgl. auch LAGRANGE, Mécanique analytique, part. I, sect. 2, Nr. 9, wo ganz allgemein für beliebige Orts-Variable $p, q, r \dots$ aus dem Ausdruck der

In der Elektrizitätslehre nennt man elektromotorische „Kraft“ die einen galvanischen Strom hervorrufende Potentialdifferenz oder die Summe von solchen. Ein elektrischer Strom kann Arbeit leisten, entweder mechanische, oder auch ihr äquivalente Wärme entwickeln, wenn er einen Widerstand überwindet. Die Arbeit oder das mechanische Aequivalent der während einer bestimmten Zeit erzeugten Stromwärme ist gleich jener Summe von Potentialdifferenzen multiplicirt mit der Elektrizitätsmenge, die durch irgend einen Querschnitt der Leitung hindurchgegangen ist. Nun ist jene Summe von Potentialdifferenzen in der That die Ursache, welche die Elektrizität in Bewegung setzt; sie tritt in dem Werth für die Arbeit als der Coefficient auf, mit dem wir die hindurchgeflossene Elektrizitätsmenge multipliciren müssen; deshalb trifft es ganz den verallgemeinerten Kraftbegriff, wenn wir sie eine elektromotorische „Kraft“ nennen.

Auch chemische Prozesse können Arbeit leisten. Bei ihnen machen sich Kräfte geltend, welche den betrachteten chemischen Process hervorzubringen suchen, manchmal gegen einen widerstrebenden Einfluss, z. B. gegen eine entgegenstehende elektromotorische Kraft, die den Process hemmen kann, wenn sie eine bestimmte GröÙe hat. Wir können sehr wohl die Kraft, welche den chemischen Process hervorzubringen sucht, als chemische Verwandtschaftskraft bezeichnen. Wenn durch deren Wirksamkeit eine gewisse Menge von Stoffen zersetzt wird, so wollen wir die Menge des Stoffes, welcher der Zersetzung anheimgefallen ist, mit x bezeichnen, ähnlich wie früher bei den Aggregatzuständen, deren einer in den anderen übergeht. Wenn die Menge dx neu in die Zersetzung hineingezogen wird, so wird dabei eine gewisse Arbeit geleistet, sei es Wärmeentwicklung, sei es andere Arbeit, wie sie vermittelt der Hervorbringung des elektrischen Stromes zu Stande kommen kann. Diese Arbeit würde proportional dx erscheinen, und den Coefficienten von dx können wir nach Analogie der anderen Vorgänge als Maß der chemischen „Kraft“ nehmen, welche den uns bekannten letzten Grund dieser Veränderung von x um dx enthält.

Wenn wir bei solchen allgemeinen Veränderungen die Arbeitsleistungen sicher ermitteln, und die Variablen v_a , deren Aenderung Arbeitsleistung bedingt, bezeichnen können, wenn wir ferner

Arbeit $P dp + Q dq + R dr \dots$ die $P, Q, R \dots$ als „forces“ definirt werden: „en les regardant comme tendantes à faire varier les valeurs des quantités $p, q, r \dots$ “

A. d. H.

gemäß der Definition durch die Arbeit die „Kraft“ P_a angeben können, welche auf die „Coordinate“ v_a wirkt, und wenn wir endlich finden, daß P_a keine Arbeit leistet bei der Aenderung irgend welcher anderer „Coordinaten“, so lassen sich für ein derartiges System auch die Schlußfolgerungen, die thermodynamischen Potentiale und die freie Energie betreffend, verallgemeinern.

Wesentlicher Fortschritt, dessen Möglichkeit erst durch die neuere Physik gegeben war, ist die für alle Kräfte gleichartige Darstellungsweise und Messung der Arbeit nach einem ihnen allen gemeinsamen Maß, selbst wenn wir zu den mechanischen Kräften noch chemische und elektrische hinzugesellen.

An Stelle der Gleichung:

$$dQ = dU + p dv$$

welche den ersten Hauptsatz ausdrückt, tritt für solche complicirtere Fälle die analoge:

$$dQ = dU + \sum_a (P_a \cdot dv_a)$$

wo die innere Energie U als Function von ϑ und von den v_a zu betrachten ist. Nun hat sich, soweit unsere bisherigen Erfahrungen reichen, das CARNOT-CLAUSIUS'sche Gesetz und der daraus folgende zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie immer bestätigt auch für solche complicirtere Systeme, auf welche wir jetzt unsere Betrachtungen ausdehnen. Das ist eine wesentliche Erweiterung des Gültigkeitsbereiches für den zweiten Hauptsatz; denn Voraussetzung bei dessen Herleitung war, daß für dQ als Differentialausdruck von zwei unabhängigen Variablen immer ein integrierender Factor existiren müsse, von dem ja die Theorie der Differentialgleichungen in der That angebt, wie er zu finden ist. Für Differentialausdrücke von mehr als zwei Variablen muß nicht nothwendig immer ein integrierender Factor existiren. Die allgemeine Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes zeigt aber, daß auch für die allgemeineren Fälle die Temperatur integrierender Nenner sein muß.¹⁾ Wir werden daher auch für sie $dQ = \vartheta dS$ setzen können und erhalten dann analog der Gleichung (71):

$$dU = \vartheta dS - \sum_a (P_a \cdot dv_a) \quad (78)$$

¹⁾ In der Theorie der cyklischen Bewegungen, dritter Theil dieses Bandes, erster Abschnitt, wird in den an Gleichung (14) daselbst angeknüpften Bemerkungen der hier noch unmögliche Beweis erbracht, daß auch in diesen allgemeineren Fällen ϑ integrierender Nenner von dQ ist. A. d. H.

Fassen wir S und die v_a als unabhängige Variable auf, so folgt wiederum die Gleichung (71a), und statt (71b):

$$-P_a = \frac{\partial U}{\partial v_a}$$

für alle Indices a . Die partielle Differentiation nach dem jedesmaligen v_a ist stets so zu nehmen, daß dabei die Entropie S constant bleibt, d. h. für adiabatische Aenderungen. Die der Vergrößerung von v_a widerstehende Kraft P_a wird also auch jetzt wieder dargestellt durch U als das thermodynamische Potential für adiabatische Aenderungen.

Mit (78) können wir auch dieselbe Umformung vornehmen wie für zwei Variable. Wir addiren zu der linken bzw. rechten Seite:

$$-d(S \cdot \vartheta) = -S \cdot d\vartheta - \vartheta \cdot dS$$

so bekommen wir:

$$d(U - S \cdot \vartheta) = -S \cdot d\vartheta - \sum_n (P_n \cdot dv_n) \quad (79)$$

Wir nehmen nun wieder ϑ und die v_a als unabhängige Variable, und führen, wie durch (72) eine Function H derselben ein:

$$H = U - S \cdot \vartheta \quad (73)$$

dann folgt:

$$S = - \frac{\partial H}{\partial \vartheta} \quad (79a)$$

und für alle Indices a :

$$P_a = - \frac{\partial H}{\partial v_a} \quad (79b)$$

so daß wir also auch hier zu derselben zusammenfassenden Darstellung durch das isotherme Potential H gelangen, wie sie den früheren Gleichungen (73a) und (73b) entspricht. Durch nochmalige Differentiation der Gleichungen (79) folgen dann durch Elimination von H die Differentialgleichungen:

$$\frac{\partial P_a}{\partial v_b} = \frac{\partial P_b}{\partial v_a} \quad (80a)$$

und:

$$\frac{\partial S}{\partial v_a} = \frac{\partial P_a}{\partial \vartheta} \quad (80b)$$

Dazu kommt dann weiter, daß sich auch die gesammte innere Energie U des Körpers oder Körpersystems vermöge (72) und (79a) gerade so wie früher durch H ausdrücken läßt:

$$U = H - \vartheta \frac{\partial H}{\partial \vartheta}$$

Endlich folgt analog (74) für die von dem System geleistete äußere Arbeit bei isothermen Processen:

$$\sum_{\alpha} P_{\alpha} d v_{\alpha} = - d H \quad (81)$$

woraus durch Integration über endliche Prozesse:

$$\sum_{\alpha} \int_{v_{0\alpha}}^{v_{1\alpha}} P_{\alpha} d v_{\alpha} = H_0 - H_1 \quad (82)$$

wo H_0 und H_1 wie damals die constante Temperatur des Processes als Parameter enthalten.

Ein sich selbst überlassenes System, d. h. ein System, dem keine äußere Arbeit zugeführt wird, kann auch in diesem allgemeineren Falle, wenn überhaupt die in ihm wirkenden Kräfte in Thätigkeit gelangen und Arbeit verrichten, nur Arbeit nach außen abgeben; ohne Unterstützung durch die Arbeit fremder Kräfte kann also bei constanter Temperatur die linke Seite der letzten Gleichung nur positiv sein, oder die freie Energie H des Systems kann bei „von selbst“ eintretenden isothermen Processen immer nur abnehmen, wenn sie sich überhaupt verändert. Wenn wir also das H bestimmen können für irgend welche Veränderungen in der Natur, welcher Art sie auch sein mögen, so haben wir in ihm ein Mittel zur Entscheidung, welche Veränderungen an Körpern von selbst eintreten können, welche nicht: es können immer nur solche eintreten, welche das H verkleinern.

Zweites Kapitel.

Anwendungen des Begriffs der freien Energie auf chemische und galvanische Prozesse.

§ 65. Wärmeerzeugung durch chemische Prozesse bei reversiblen und irreversiblen Verlauf.

Die verallgemeinerte Darstellung der thermodynamischen Gesetze mittelst des isothermen Potentials oder der freien Energie ergibt eine Reihe von wichtigen Folgerungen für den Ablauf der chemischen Prozesse.

Wenn wir die Größe der chemischen Kräfte schätzungsweise beurtheilen wollen, so können wir das einigermaßen dadurch, daß

die eine chemische Verwandtschaft der anderen entgegen wirken und sie unter Umständen überwältigen kann. Dadurch bekommen wir noch kein quantitatives Maß, sondern nur eine relative Abschätzung. Nun zeigt sich aber andererseits, daß diejenigen chemischen Prozesse, welche am sichersten eintreten und am häufigsten andere entgegenstehende chemische Kräfte überwältigen können, daß diese in der Regel auch bei ihrer Action die größte Wärmemenge entwickeln. Man hatte deswegen früher, und zwar schon seit langer Zeit, die entwickelten Wärmemengen als ein Maß für die Stärke der chemischen Verwandtschaft angesehen. Es hat ja auch gerade die Aeußerung der chemischen Verwandtschaft, uns durch ihre Wirksamkeit Wärme zu verschaffen, besondere Wichtigkeit für uns; wir benutzen sie z. B. zur Heizung der Dampfmaschinen; und die Verbrennungsprocesse gehören andererseits zu den energischsten und unwiderstehlichsten chemischen Actionen, vielfach zum großen Schaden der Menschen.

Man pflegt die Wärmeentwicklung zu messen, indem man die Stoffe, die sich verbinden sollen, einschließt in ein Calorimeter, an welches die erzeugte Wärme abgegeben wird; man muß stets abwarten bis letzteres vollständig geschehen ist, so daß wir schließlic die neu entstandenen Verbindungen in dem Calorimeter wieder bei derselben Temperatur beisammen haben, welche die ursprünglichen Substanzen hatten. (Um die Ausgangstemperatur zu behalten bezw. wiederherzustellen, müssen wir nöthigenfalls Eis oder kaltes Wasser in das Calorimeter hineinbringen.) Wir haben also im Wesentlichen den so geleiteten Vorgang als isotherme Veränderung zu bezeichnen, und die in dieser Weise gemessene Wärmemenge pflegt man neuerdings nach dem Vorgange des dänischen Thermochemikers JULIUS THOMSEN die Wärmetönung des Processes zu nennen. Wenn nun U_0 die gesammte innere Energie ist, die vor der Verbindung in den reagirenden Körpern steckt, und U_1 diejenige, welche schließlic zurückbleibt, so finden wir in der Wärmetönung die den Körpern verloren gegangene innere Energie wieder; sie ist also gleich $(U_0 - U_1)$. Dabei ist von etwaiger äußerer Arbeitsleistung abgesehen, wozu man vielfach auch berechtigt ist. Es sind übrigens in einzelnen Fällen Irrungen dadurch vorgekommen, daß man Arbeitsleistungen, die auf besonderen äußeren Umständen beruhten, übersehen hat bei der Betrachtung chemischer Wärmeentwicklungen. Z. B. wenn man Knallgas im Calorimeter explodiren läßt, so bildet sich Wasserdampf, der sich nach geschehener Abkühlung zu tropfbar flüssigem Wasser condensirt. Bei diesem starken Zusammensinken des

Volumens leistet die Atmosphäre Arbeit; eine dieser äquivalente Wärmemenge kommt hinzu zu der Wärmetönung des chemischen Processes; im Calorimeter erscheint die Summe beider Wärmemengen und diese Summe schrieb man zu den Zeiten der Wärmetheorie irrthümlich dem chemischen Proceß allein zu. Durch Beseitigung des Atmosphärendruckes würde die Abweichung entfallen.

Nun kann aber ein chemischer Proceß auch anders als durch einfaches Zusammenbringen der reagirenden Componenten vor sich gehen; er kann reversibel geleitet werden, und dann erhalten wir zwar auch noch im Allgemeinen Wärmezeugung, aber vor Allem eine der Abnahme von H gleiche äußere Arbeitsleistung. Denn auch chemische Prozesse können zur äußeren Arbeitsleistung benutzt werden, und wenn dies nach Möglichkeit in ausgiebigster Weise geschieht, so ist der Proceß reversibel. Zum Beispiel können wir letzteren in einem galvanischen Elemente vor sich gehen lassen; dann liefert er Strom und durch diesen etwa in einem Elektromotor mechanische Arbeit. (Vergl. § 61, Absatz 2 Seite 261.) Letztere ist frei verwandelbar; sie kann z. B. in einer Dynamomaschine wieder in Strom verwandelt werden, den ich in entgegengesetzter Richtung durch das galvanische Element hindurchschicke; dabei tritt Elektrolyse im umgekehrten Sinne wie zuvor ein: der Proceß ist reversibel. (Vergl. § 61, Absatz 3 Seite 262 u. 263.) Geschieht er in dieser oder anderer Weise reversibel und isotherm, so erscheint an Stelle der Abnahme der freien Energie äußere Arbeit. Die Gesamtenergie aber ist aus freier und gebundener Energie zusammengesetzt:

$$U = H + \vartheta \cdot S$$

und es ist daher die Abnahme der Gesamtenergie:

$$-dU = -dH - d(\vartheta S)$$

Bei reversibler Führung des isothermen Processes ist die äußere Arbeit, die man erhält, gleich der Abnahme der freien Energie H ; die erzeugte Wärme ist gleich der Abnahme der gebundenen Energie (ϑS). In der That ist ja bei Constanz von ϑ :

$$-d(\vartheta S) = -\vartheta \cdot dS$$

und dies ist bei Reversibilität nach dem zweiten Hauptsatze $= -dQ$, d. h. die Abnahme der gebundenen Energie ist gleich der nach außen abgegebenen Wärmemenge.

Nutzt man aber die Möglichkeit mechanischer Arbeitsgewinnung nicht aus, indem man wie im Calorimeter die Substanzen einfach zusammenbringt, so wird der Teil ($-dH$) von der Abnahme ($-dU$)

der Gesamtenergie nicht als äufsere Arbeit, sondern ebenfalls als Wärme gewonnen. In diesem Fall ist der Process irreversibel, eben weil man verabsäumt hat Arbeit zu gewinnen. Es tritt jetzt zu derjenigen Wärmemenge, die auch bei reversibler Leitung des Processes als solche entwickelt wird und welche gleich ist der Abnahme der gebundenen Energie, noch hinzu das calorische Aequivalent der Abnahme der freien Energie. Bei solchem irreversiblen Vorgang im Calorimeter ist dann also in der That die entwickelte Wärmemenge, die chemische Wärmetönung, gleich der Abnahme ($U_0 - U_1$) der Gesamtenergie.

Den Unterschied der Vorgänge bei ein und demselben chemischen Prozesse, wenn er mit oder ohne äufsere Arbeitsleistung vor sich geht, kann man sich so vorstellen, dafs die den chemischen Kräften auferlegte äufsere Arbeitsleistung hemmend wirkt auf den Verlauf der Reaction, so dafs diese weniger stürmisch und daher mit geringerer Wärmeentwicklung von Statten geht, als wenn sie ungehindert verläuft. Wir dürfen uns die chemischen Kräfte vorstellen als Anziehungen zwischen den Atomen, und zwar als Anziehungskräfte von enorm grosser Arbeitsfähigkeit. Denn z. B. die Verbrennung von 1 Gramm Wasserstoff mit 8 Gramm Sauerstoff zu Wasser erzeugt 34 000 Wärmeeinheiten und jede dieser Wärmeeinheiten würde im Stande sein, das Gramm Wasserstoff um ca. 424 m zu heben. Diese Anziehungen können wir einerseits, wie bei der gewöhnlichen Verbrennung, ungehemmt sich entfalten lassen; dann stürzen die Atome ohne alle Hinderung auf einander und werden nothwendig ungeheuer grosse Geschwindigkeiten erlangen; sie werden in der neu entstandenen Verbindung eine sehr grosse lebendige Kraft ihrer Wärmebewegung besitzen, physikalisch wahrnehmbar als sehr hohe Temperatur. Dabei würden sie sich so verhalten wie ein schwerer Körper, der frei fallend eine grosse lebendige Kraft erlangt. Lasse ich den Körper dann auf den Erdboden aufschlagen, so erscheint auch die ganze Arbeit der Schwerkraft als irreversible Wärme, wie bei der ungezügelten Wirksamkeit der chemischen Kräfte. Diese Zunahme der Entropie könnten wir vermeiden, wenn wir den schweren Körper an einem Stricke befestigten, und es so einrichten, dafs er eine Maschine treiben mufs, welche irgend welchen anderen widerstehenden Kräften entgegen wirkend frei verwandelbare Arbeit liefert; dann wird er ohne endliche Geschwindigkeit am Erdboden ankommen und dort keine irreversible Wärmeerzeugung durch Stofs liefern. Ebenso können wir die chemischen Anziehungen nahezu

im Gleichgewicht halten durch anderweitige (z. B. elektrische), ihnen entgegengesetzte Kräfte, welche die stürmische Wirkung der chemischen Kräfte verzögern und mäßigen können (welche auch — wenn verstärkt — die chemischen Kräfte überwältigen und den Proceß umkehren könnten), so daß der Proceß langsam vorgeht ohne Erzeugung ungeheuer großer Geschwindigkeiten. Bei dem alsdann ruhig vorgehenden Prozesse entstehen verhältnißmäßig nur kleine Geschwindigkeiten der Atome.

In dieser Weise können wir uns veranschaulichen, wie wir bei irreversibler, directer Vereinigung reagirender Substanzen die ganze unverminderte Wärmetönung erhalten, die der Abnahme der Gesamtenergie U entspricht; bei reversibler Ausnutzung der chemischen Kräfte zur äußeren Arbeitsleistung aber nur eine Wärmeentwicklung, die der Abnahme der gebundenen Energie entspricht.

§ 66. Die freie Energie als Arbeitsfähigkeit der chemischen Kräfte; die gebundene Energie als latente Wärme.

Früher hatte man als maßgebend für den Eintritt chemischer Reactionen nur die bei ihrem irreversiblen Verlauf stattfindende Wärmetönung angesehen; man hatte angenommen, daß nur solche Prozesse von selbst vor sich gehen, bei denen Wärme entwickelt wird, also U abnimmt ($U_1 < U_0$). Solange noch Prozesse zwischen den reagirenden Körpern möglich seien, bei denen Wärme frei würde, sollten sie auch von selbst eintreten können, so daß nach Ablauf aller dieser Prozesse die größtmögliche Wärmemenge erzeugt war. (Princip der größten Wärmeentwicklung von BERTHELOT.) Dem widersprach aber schon die Thatsache, daß von selbst auch, allerdings seltener, Prozesse mit negativer Wärmetönung eintreten können, so bei Kältemischungen, bei denen also das Calorimeter Wärme an die reagirenden Körper abgeben mußte. In solchen Fällen ist $U_1 > U_0$, und die innere Energie nahm also zu, nicht ab. Von solchen Vorgängen wissen die älteren theoretischen Betrachtungen keine genügende Rechenschaft zu geben (B. RATHKE, Ueber die Principien der Thermochemie in Abh. d. Naturforsch. Ges. zu Halle, Bd. XV. 1880).

Schon LORD RAYLEIGH wies darauf hin¹⁾, daß nicht die Abnahme der inneren Energie, sondern die Zunahme der Entropie charak-

¹⁾ In einem vor der Royal Institution am 5. März 1875 gehaltenen Vortrage; vergl. HELMHOLTZ, Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. 31. Mai 1883, p. 647.

teristisch sei für Prozesse, die ununterstützt eintreten oder weiterlaufen.¹⁾ Für isotherme Prozesse haben wir jetzt erkannt, daß von selbst nur diejenigen eintreten können, bei denen die freie Energie H abnimmt, ungeachtet, ob U zu- oder abnimmt. Und zwar deshalb, weil ohne Hilfe fremder Arbeit nur solche Veränderungen stattfinden können, bei denen Arbeit abgegeben wird, oder wenigstens bei reversibler Leitung der Prozesse abgegeben werden kann, bei irreversiblen Vorgang allerdings thatsächlich nicht abgegeben wird. In beiden Fällen ist die Abnahme der freien Energie H der aufeinander reagirenden Körper als einer Zustandsfunction dieselbe; nur daß an die Umgebung in dem einen Falle mechanische Arbeit, im anderen eine äquivalente Wärmemenge abgegeben wird. Maßgebend ist also, daß von selbst diejenigen Reactionen eintreten, bei denen H abnimmt; es ist aber durchaus nicht erforderlich, daß H und die Gesamtenergie U gleichzeitig abnehmen. Denn nur die freie Energie muß bei den von selbst eintretenden isothermen Processen abnehmen; die gebundene Energie kann ebenfalls abnehmen, kann aber auch constant bleiben oder zunehmen; ist ihre Zunahme größer als die gleichzeitige Abnahme der freien Energie, so kann die Gesamtenergie zunehmen. Da nun jedenfalls die chemische Reaction ohne Zuthun fremder Hilfe im Sinne der chemischen Kräfte verläuft, so daß letztere positive Arbeit leisten, so gelangen wir zu der Vorstellung, daß die freie Energie die Größe der Arbeitsfähigkeit der chemischen Verwandtschaft mißt und deren potentielle Energie repräsentirt, die bei Veränderungen des sich selbst überlassenen Systems aus dem Zustande der Ruhe heraus nach allgemeinen mechanischen Gesetzen immer nur abnehmen kann.

Die gebundene Energie ($\mathcal{F}.S$) dagegen kann man vergleichen mit latenter Wärme und sie ist auch zum Theil in manchen Fällen direct im gewöhnlichen Sinne die latente Wärme der reagirenden Componenten bezw. des Reactionsproductes. Die der Abnahme der gebundenen Energie äquivalente Wärmeentwicklung entspricht der Veränderung in der Constitution und den Aggregatzuständen der Körper, den Veränderungen der Wärmecapacität der Producte gegenüber den ursprünglichen Substanzen, welche Veränderung ebensowohl positiv wie negativ sein kann. Nimmt die gebundene Energie stärker zu, als die freie Energie abnimmt, so haben wir einen von selbst eintretenden Proceß, der mit Zunahme der Gesamtenergie isotherm

¹⁾ Ebenso schon HORSTMANN, LIEBIG'S Annalen, Bd. 170, p. 192, 1873.

verläuft, d. h. er verläuft mit Entnahme von Wärme aus der Umgebung, wenn die Temperatur constant bleiben soll; oder die Temperatur sinkt, wie bei den Kältemischungen, wenn Wärme nicht oder nicht genügend zugeführt wird.

Den Widerspruch, den die Kältemischungen gegen sein Princip der größten Wärmeentwicklung darboten, hat BERTHELOT schon durch die Behauptung zu beseitigen versucht, daß bei den chemischen Verwandtschaften die Aenderungen des Aggregatzustandes nicht mit berücksichtigt werden dürfen, so daß Aenderungen der latenten Wärme bei der Wärmetönung in Abzug zu bringen sind. So erzeugt z. B. die chemische Verwandtschaft zwischen Schwefelsäure und tropfbar flüssigem Wasser bei ihrer Mischung Wärme, und zwar sogar sehr erhebliche; auch noch, wenn bereits wasserhaltige Schwefelsäure noch weiter verdünnt wird. Wenn aber verdünnte Schwefelsäure mit Schnee vermischt wird, so bringt die wasseranziehende Kraft der ersteren den letzteren zum Schmelzen; in diesem Falle ist die Wärmemenge, welche durch die Vereinigung der beiden entsteht, kleiner als die Wärmemenge, welche gebunden wird durch das Schmelzen des Schnees, so daß insgesamt eine Abkühlung resultirt: wir haben eine Kältemischung. Analog kann man in anderen Fällen durch passende Wahl der Mengenverhältnisse bei der Auflösung eines Salzes Kälte erzeugen; z. B. giebt festes Kochsalz mit Schnee zusammengebracht in Folge ihrer Verbindung eine Lösung, die flüssig wird, weil ihr Gefrierpunkt unter 0° liegt; die latente Wärme, welche für die Schmelzung beider gebraucht wird, wird der thermometrischen Wärme der Mischung entnommen, deren Temperatur dabei bedeutend sinkt.

Diese Einschränkung, die BERTHELOT an seinem Principe anbrachte, war richtig, aber nicht allgemein genug. Allerdings gehören die Aenderungen der latenten Wärme beim Uebergang der Aggregatzustände in einander zu den Aenderungen der gebundenen Energie, welche für den Eintritt chemischer Reactionen nicht maßgebend sind, da die chemischen Verwandtschaftskräfte bei ihnen nicht betheiligt sind. Aber außer den Aenderungen der latenten Wärme im gewöhnlichen Sinne, die man direct bestimmen kann, finden bei complicirten Umsetzungen analoge Aenderungen der gebundenen Energie statt, die man direct nicht ihrer Größe nach anzugeben im Stande ist. Hierzu gehört der Einfluß der Aggregationsänderung bei der Auflösung eines festen Metalles in einer verdünnten Säure zu der wässerigen Lösung eines Salzes u. a.

Bei einem von selbst eintretenden chemischen Prozesse leisten jedenfalls die chemischen Kräfte positive innere Arbeit; ferner nimmt jedenfalls die freie Energie H ab; ihre Abnahme ist gleich jener inneren Arbeit der chemischen Kräfte; und wenn ihre Abnahme nicht zur Gewinnung äußerer Arbeit ausgenutzt wird, wird eine ihr äquivalente Wärmemenge entwickelt. In der calorimetrisch zur Beobachtung gelangenden sogenannten Wärmetönung des Processes erscheint aber außerdem noch das Aequivalent der Abnahme der gebundenen Energie, oder entbundene latente Wärme im weiteren Sinne. Wie die vorstehenden Betrachtungen lehren, kann aber auch bei einem freiwillig eintretenden Vorgange die gebundene Energie zunehmen, so daß die „Wärmetönung“ kleiner wird als die Abnahme der freien Energie, so daß sie sogar negativ, d. h. zu Kälteerzeugung wird, und die Gesamtenergie wächst, während die freie Energie stets abnehmen muß.

§ 67. Die äußere Arbeitsleistung und die Änderungen der gesamten inneren Energie.

In den complicirteren Fällen, in denen es sich nicht um eine einfach bekannte Aggregationsänderung handelt, bot nun zunächst die Thermochemie kein Mittel, um aus der Wärmetönung einen Schluß zu ziehen auf die innere Arbeit der chemischen Kräfte allein, also auf die Abnahme der freien Energie. Zu deren Bestimmung kann man aber, wie wir jetzt erkennen, gelangen, indem man den Process nicht irreversibel, wie bei der directen Vereinigung, sondern reversibel leitet und zum Gewinn äußerer Arbeit benutzt, die dann gleich $(-dH)$ ist. Solches kann z. B. geschehen, wie wir schon erkannt haben, wenn wir den Process in einem galvanischen Element vor sich gehen lassen und zur Stromerzeugung verwenden; diese kann dann zur Anhäufung elektrischer Quanta führen, die einen frei verwandelbaren Energievorrat darstellen; oder der Strom kann durch seine elektrodynamischen Wirkungen zur Lieferung mechanischer Arbeit herangezogen werden. Lassen wir ein galvanisches Element isotherm Stromarbeit liefern, so ist diese gleich $(-dH)$, und ebenso die reversible Arbeitsgewinnung in anderen Fällen. Diese hat in allen solchen Fällen den Betrag:

$$\begin{aligned} \sum_{\alpha} P_{\alpha} d v_{\alpha} &= -dH \\ &= -dU + d(\vartheta S) \end{aligned}$$

Nur ausnahmsweise wird (ϑS) , die gebundene Energie, constant

bleiben, so daß die äußere Arbeitsleistung auch gleich der Abnahme der gesammten inneren Energie U ist; im Allgemeinen wird in Folge von Aenderungen der latenten Wärme im weiteren Sinne auch (ϑS) sich bei dem Prozesse ändern. Entweder kann nun durch Freiwerden von latenter Wärme auch (ϑS) abnehmen; dann trägt das Nichts bei zur äußeren Arbeitsleistung; der Theil von $(-dU)$, welcher gleich ist $-d(\vartheta S)$, wird durch das hinzutretende Glied $+d(\vartheta S)$ aufgehoben; es erscheint aber dann auch noch neben der äußeren Arbeitsleistung positive Wärmeentwicklung, die gleich ist der entbundenen latenten Wärme im weiteren Sinne: $-d(\vartheta S) = -dQ$, wie auf Seite 284, unten. Oder es kann auch der Fall eintreten, daß bei dem Prozesse neue latente Wärme gebunden wird; dann ist $(d\vartheta S)$ positiv und ebenso $dQ = d(\vartheta S)$; d. h. der Proceß geschieht (wenn isotherm) mit positiver Wärmezufuhr von aussen, oder mit negativer Wärmeentwicklung. Die äußere Arbeitsleistung hat in diesem Falle den Wert:

$$\sum_{\alpha} P_{\alpha} dv_{\alpha} = -dU + dQ$$

das heißt: es wird äußere Arbeit geleistet nicht nur auf Kosten der inneren Gesamtenergie, sondern darüber hinaus noch in einem Betrage, welcher äquivalent ist der Wärme dQ , die der Umgebung entnommen werden muß, damit die Temperatur des Arbeit liefernden Systems constant bleibt. Derartige Fälle, die auch sonst vorkommen, findet man bei reversibel geleiteten chemischen Processen beispielsweise bei gewissen galvanischen Elementen. Es giebt in der That solche, die mehr Stromarbeit liefern als der Abnahme ihrer inneren Energie entspricht. Im Einzelnen sind die Vorgänge in derartigen Fällen folgende. Die chemischen Kräfte liefern reversible Arbeit, und die innere Energie nimmt zuerst in ihrem Theile H entsprechend ab. Die mit den chemischen Processen in diesem Falle verknüpfte Vermehrung der gebundenen Energie geschieht auf Kosten hinzugezogener Wärme der Umgebung; die Vermehrung der gebundenen Energie und die Abnahme der freien Energie geben zusammen eine Aenderung der Gesamtenergie, die mindestens eine absolut genommen geringere Abnahme ist, als diejenige der freien Energie, die aber auch zu einer Zunahme werden kann.

Bisher haben wir nur isotherme Prozesse näher ins Auge gefaßt, bei denen die reversible äußere Arbeit gleich ist $(-dH)$. Nachdem wir durch sie zum Verständniß der stattfindenden Vorgänge gelangt sind, wollen wir auch noch kurz nicht-isotherme

Processe betrachten. Für solche würde aus dem 1. Hauptsatze folgen:

$$\sum_{\alpha} P_{\alpha} dv_{\alpha} = -dU + dQ$$

und da allgemein $U = H + \vartheta S$, folgt weiter:

$$\left. \begin{aligned} \sum_{\alpha} P_{\alpha} dv_{\alpha} &= -dH - d(\vartheta S) + dQ \\ &= -dH - \vartheta dS - Sd\vartheta + dQ \end{aligned} \right\} \quad (83)$$

Der Proceß soll reversibel, mit größtmöglichem Arbeitsgewinn geleitet werden; dann ist $dQ = \vartheta dS$, und es wird:

$$\sum_{\alpha} P_{\alpha} dv_{\alpha} = -dH - Sd\vartheta$$

Dies bedeutet: äußere Arbeit wird geleistet einerseits auf Kosten der freien Energie H , jetzt aber auch andererseits durch den einen Theil ($-Sd\vartheta$) von der Abnahme der gebundenen Energie, entsprechend den Betrachtungen auf Seite 275 und 276. Die Aenderung der freien Energie ist jetzt auch nicht mehr, wie bei den isothermen Processen, für constantes ϑ zu nehmen; sondern ausführlich wäre die letzte Gleichung zu schreiben:

$$\sum_{\alpha} P_{\alpha} dv_{\alpha} = - \sum_{\alpha} \frac{\partial H}{\partial v_{\alpha}} dv_{\alpha} - \frac{\partial H}{\partial \vartheta} d\vartheta - Sd\vartheta$$

wie auch aus den Gleichungen (79a) und (79b) hervorgehen würde. Den anderen Theil ($-\vartheta \cdot dS$) der Abnahme der gebundenen Energie ist gleich der nach außen abgegebenen Wärmemenge ($-dQ$). — Im Uebrigen ist ohne nähere Ueberlegung klar, daß, wenn der für isothermen Verlauf erforderliche Wärmeaustausch ganz oder theilweise verhindert wird, im ersteren Falle von vor. Seite, oben, außer der äußeren Arbeitsleistung Erwärmung, im zweiten Falle Abkühlung eintritt.

Für nicht-isotherme irreversible Prozesse gilt auch noch die Gleichung (83) für die äußere Arbeitsleistung; es folgt auch durch Ausführung von dH :

$$\sum_{\alpha} P_{\alpha} dv_{\alpha} = - \sum_{\alpha} \frac{\partial H}{\partial v_{\alpha}} dv_{\alpha} - \frac{\partial H}{\partial \vartheta} d\vartheta - Sd\vartheta - \vartheta dS + dQ$$

und nach (79a):

$$\sum_{\alpha} P_{\alpha} dv_{\alpha} = - \sum_{\alpha} \frac{\partial H}{\partial v_{\alpha}} dv_{\alpha} - \vartheta \cdot dS + dQ$$

Während nun für reversible Prozesse die Summe der beiden letzten Glieder verschwindet, tritt bei irreversiblen eine stärkere Entropie-

vermehrung dS ein, so daß $(-\vartheta dS + dQ)$ einen negativen Werth erhält. Das erste Glied $\left(-\sum_a \frac{\partial H}{\partial v_a} dv_a\right)$ stellt also das Maximum der äußeren Arbeit dar, welches bei reversiblen Verlauf eines Processes geleistet wird; bei irreversiblen Verlauf desselben wird die äußere Arbeitsleistung kleiner.

Schließlich soll noch bemerkt werden: wenn auch isotherme Prozesse, bei denen H abnimmt, von selbst eintreten können, so treten sie doch nicht immer auch thatsächlich ein. Dadurch erklärt sich das Bestehen labiler Zustände, wie Ueberfrieren geschmolzener Körper, Uebersättigung von Lösungen und von Dämpfen, sowie das labile Gleichgewicht von chemischen Verbindungen oder auch von Gemischen, wie bei den explosiven. Man kann ihren Zustand vergleichen mit der Lage eines schweren Gewichtes dicht neben einem jähen Absturz; in beiden Fällen genügt der Hinzutritt einer kleinen auslösenden fremden Energie, um das System in Bewegung zu setzen, bei der es den labilen Zustand dauernd verläßt. Für den Sinn der alsdann eintretenden Aenderung gilt wieder, wie in der Mechanik, daß die potentielle Energie abnehmen muß, so in der Thermodynamik isothermer Prozesse, daß die freie Energie abnimmt.

§ 68. Satz für die bei isothermen Aenderungen zuzuführende Wärmemenge.

Die zugeführte Wärmemenge dQ ist im Allgemeinen, wie wir auf Seite 179 und 180 sahen, nicht zu betrachten als das Differential einer angebbaren durch den Zustand des Körpersystems definirten Function. Wir können trotzdem bei vorhandenen Aenderungen sehr wohl dQ geradeso theilen, wie bei partieller Differenzirung das totale Differential einer Function mehrerer Variablen, und wollen diese Theile von dQ dann auch ähnlich schreiben. Wenn sich die Variable v_a ändert um dv_a , während alle anderen der v und auch ϑ constant bleiben, muß dem System zugeführt werden eine Wärmemenge, die wir schreiben wollen als:

$$\frac{\partial Q_a}{\partial v_a} dv_a$$

So sind die Theile der zugeführten Wärmemenge für die Aenderungen der verschiedenen v_a einzeln genommen ausdrückbar; und

ebenso diejenige, wenn alle v_a constant gehalten werden und nur die Temperatur sich ändern soll, wobei dann die Wärmemenge:

$$\frac{\partial Q_\vartheta}{\partial \vartheta} d\vartheta$$

zuzuführen ist. Es besteht aber der wesentliche Unterschied gegenüber dem (nicht erfüllten) Falle der Existenz einer Function Q von ϑ und von allen v_a , daß zwar jedes einzelne Q_a und ebenso Q_ϑ eine bestimmte angebbare Function ist, daß diese Functionen untereinander aber nicht gleich sind.

Nun ist allgemein:

$$dQ = dU + \sum_a P_a dv_a$$

und also:

$$\sum_a \frac{\partial Q_a}{\partial v_a} dv_a + \frac{\partial Q_\vartheta}{\partial \vartheta} d\vartheta = \sum_a \frac{\partial U}{\partial v_a} dv_a + \frac{\partial U}{\partial \vartheta} d\vartheta + \sum_a P_a dv_a$$

In dieser Gleichung würde analog der Gleichung (4) sich $\frac{\partial U}{\partial \vartheta}$ als das mechanische Aequivalent der specifischen Wärme bei Constanz aller v_a ergeben. Es folgt weiter für jeden Index a :

$$\frac{\partial Q_a}{\partial v_a} = \frac{\partial U}{\partial v_a} + P_a$$

und nach (79 b):

$$\frac{\partial Q_a}{\partial v_a} = \frac{\partial(U - H)}{\partial v_a}$$

In H ist ϑ constant zu nehmen, und entsprechend ist ja auch für ∂Q_a die Veränderung des v_a bei constant gehaltener Temperatur vorzunehmen. Weiter ist nach (72):

$$U - H = \vartheta \cdot S$$

gleich der gebundenen Energie. Wenn nun z. B. das v_a die Menge des dampfförmigen Anteiles eines Gemisches von Flüssigkeit mit ihrem Dampf bedeutet, oder des flüssigen bei festem Körper mit Flüssigkeit (wie $1-x$ in § 55 Seite 231), so folgt analog zu (62), daß

$\frac{\partial Q_a}{\partial v_a}$ die Bedeutung einer latenten Wärme pro Masseneinheit hat.

Denn es ist die Wärmemenge, welche bei constant gehaltener Temperatur zuzuführen ist, wenn dv_a verdampft, bzw. schmilzt, dividirt durch dv_a . Die Gleichung:

$$\frac{\partial Q_a}{\partial v_a} = \frac{\partial(\vartheta S)}{\partial v_a}$$

sagt also aus, daß die gebundene Energie ϑS zunächst für die besprochenen Fälle die latente Wärme bedeutet. Die Nomenclatur als latente Wärme hat man zwar bisher nicht angewendet auf andere Zustandsänderungen als diejenigen des Aggregatzustandes; aber wir können, wie in § 65 sie mit gutem Recht verallgemeinern, und auch bei Lösung eines festen Salzes o. ä. in Wasser, oder bei chemischen Processen von „latenter Wärme“ sprechen, die in das Körpersystem eintreten muß, wenn ohne Aenderung der Temperatur die Variable v_a um dv_a wachsen soll.

Die Differentiation nach v_a soll bei constantem ϑ geschehen; bei Benutzung von (80 b) wird daher:

$$\frac{\partial Q_a}{\partial v_a} = \vartheta \frac{\partial S}{\partial v_a} = \vartheta \frac{\partial P_a}{\partial \vartheta} \quad (84)$$

oder, da:

$$\vartheta \frac{\partial P_a}{\partial \vartheta} = \frac{\partial P_a}{\partial \vartheta / \vartheta} = \frac{\partial P_a}{\partial \log \vartheta}$$

kann auch geschrieben werden:

$$\frac{\partial Q_a}{\partial v_a} = \frac{\partial P_a}{\partial \log \vartheta} \quad (84a)$$

Das spricht einen wichtigen, allgemeinen Satz aus, der gerade bei chemischen Aenderungen sehr wesentlich ist: Die Wärmemenge, welche dem System zugeführt werden muß, um die Temperatur constant zu halten, wenn sich v_a ändert (latente Wärme im weiteren Sinne), ist gleich dem partiellen Differentialquotienten der Kraft P_a genommen nach $\log \vartheta$.

Wenden wir diesen Satz auf die isotherme Ausdehnung eines Gases an, so ist zu setzen:

$$P = \frac{R\vartheta}{v}$$

also:

$$\vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta} = \frac{R\vartheta}{v} = P$$

oder:

$$\frac{\partial Q_v}{\partial v} = P$$

Das ist der Wert der Wärme für $dv = 1$ gerechnet, die einem isotherm sich ausdehnenden Gase zuzuführen ist, und die als „latente“ Wärme in dasselbe eintritt und seine gebundene Energie vermehrt. Ein Gas, das in dieser Weise Arbeit leistet, entnimmt

also Wärme aus seiner Umgebung, und zwar ist letztere der äußeren Arbeit Pdv äquivalent. Da nun für ein vollkommenes Gas die innere Energie vom Volumen unabhängig ist, gewinnt man folgende Vorstellungsweise: das Gas leistet Arbeit auf Kosten seiner freien Energie; um ebenso viel wie diese abnimmt, nimmt die gebundene Energie, „latente“ Wärme im weiteren Sinne, durch Entnahme von Wärme aus der Umgebung zu, so daß die Gesamtmenge constant bleibt. Ein isotherm sich ausdehnendes Gas gehört also zur Kategorie derjenigen thermodynamischen Systeme, die Arbeit isotherm liefern auf Kosten äußerer Wärme.

§ 69. Grundlagen einer Theorie galvanischer Elemente.
Anwendung auf das Daniell'sche.

Durch die in der Gleichung (84) ausgesprochene Beziehung sind sehr wichtige neue Einblicke gewonnen worden in das Gebiet des Zusammenhanges zwischen chemischen Processen und den mit ihnen verbundenen galvanischen Strömen. Es sei I die Intensität eines solchen; W der Widerstand des Leiters, etwa eines Drahtes, in dem er unterhalten wird. Damit letzteres dauernd der Fall ist, müssen wir Unterschiede des Potentials φ_0 am Anfange und demjenigen φ_1 am Ende des stromdurchflossenen Leiters haben. Messen wir die vorkommenden Größen nach elektromagnetischen Einheiten, oder überhaupt nach irgend einem zusammenhängenden System absoluter Einheiten, so ist nach dem OHM'schen Gesetz das Product $I.W$ nicht nur proportional, sondern gleich der Potentialdifferenz der Enden:

$$I.W = \varphi_0 - \varphi_1$$

Die hier gebrauchte Potentialfunction¹⁾ der Elektrizität hat nun wesentlich den Sinn, daß entgegen den elektrischen Kräften eine Arbeit gleich dem Werthe der Potentialfunction angewendet werden muß, wenn eine Elektrizitätsmenge $+1$ aus unendlicher Entfernung an diejenige Stelle gebracht werden soll, an welcher jener Werth des Potentials herrscht. Dabei ist der Werth der Potentialfunction im Unendlichen gleich Null gesetzt. Um nun fortdauernd neue positive Elektrizität in das positive Ende des Drahtes, also in dasjenige mit dem höheren Potential φ_0 hineinzudrängen gegen die Abstoßung der bereits vorhandenen Elektrizität, ist für jedes Einheitsquantum ein Arbeitsaufwand φ_0 erforderlich, wenn das Einheitsquantum aus

¹⁾ Statt der folgenden Auseinandersetzung könnte mit der Anmerkung auf der nächsten Seite fortgefahren werden.

dem Unendlichen entnommen wird; wird gleichzeitig ein Einheitsquantum positiver Elektrizität vom anderen Ende herausgenommen und ins Unendliche entfernt, so wird dabei von den elektrischen Kräften die Arbeit φ_1 geleistet. Das Hineintreiben eines positiven Einheitsquantums in das eine Ende und die Herausnahme eines gleichen aus dem anderen Ende des Leiters erfordert also einen Arbeitsaufwand gleich der Potentialdifferenz $\varphi_0 - \varphi_1$. Dieselbe Arbeit muß aufgebraucht werden, um ein negatives Einheitsquantum in das negative Ende mit dem Potential φ_1 einzutreiben und ein gleiches aus dem anderen Ende austreten zu lassen. Nun besteht ein Strom von der Stärke I darin, daß in der Zeiteinheit die positive Elektrizitätsmenge $I/2$ einen Querschnitt in der einen, die gleich große negative ihn in der entgegengesetzten Richtung passirt, so daß dadurch insgesamt ein Ueberschuß an positiver Elektrizität gleich I auf der einen, und ein ebenso großer an negativer auf der anderen Seite des Querschnitts entsteht (der aber bei stationärem Strom durch Zufluß bezw. Abfluß von bezw. zu den benachbarten Leiterstücken ausgeglichen wird). $I/2$ ist also auch die Menge an positiver Elektrizität, die während einer Secunde an dem einen Ende eintritt, am anderen austritt; und eine ebenso große Menge negativer tritt an letzterem ein und an ersterem aus. Zur Aufrechterhaltung eines solchen Stromes ist nach dem Obigen für jede der beiden Elektrizitäten ein Arbeitsaufwand von $(\varphi_0 - \varphi_1)I/2$ erforderlich; für beide zusammen also $(\varphi_0 - \varphi_1) \cdot I$; und zwar dies während einer Zeiteinheit; während der Zeit t also:

$$(\varphi_0 - \varphi_1) \cdot I \cdot t$$

Diese Arbeit, welche verbraucht werden muß, um den Strom in Gang zu erhalten, ist auch gleich seiner eigenen Arbeitsfähigkeit,¹⁾ und kommt, wenn sie nicht anderweitig nutzbar gemacht wird, wieder zum Vorschein als in dem durchflossenen Leiterstück entwickelte Wärme. Führen wir das OHM'sche Gesetz in seiner oben hingeschriebenen Form ein, so folgt:

$$(\varphi_0 - \varphi_1) I \cdot t = I^2 \cdot W \cdot t$$

und daß die Stromwärme dieses Gesetz der Abhängigkeit von I , W und t befolgt, ist seit JOULE bekannt. Der obige Werth ist das

¹⁾ Der obige Ausdruck läßt sich für diese Arbeitsfähigkeit des Stromes selbst begrifflich einfacher ableiten, da bei dem Fließen der Elektrizitätsmenge $+1$ von der Stelle des höheren Potentials φ_0 zum niedrigeren φ_1 die elektrischen Kräfte gemäß der Definition des Potentials die Arbeit $\varphi_0 - \varphi_1$ leisten.

mechanische Aequivalent der Stromwärme oder die Stromarbeit, zunächst in dem durchflossenen Leiterstücke vom Widerstande W . In einem ganzen in sich zurücklaufenden Strom vom Gesamtwiderstande W , in welchem die elektromotorische Kraft E wirksam ist, ist die Stromarbeit:

$$I^2 \cdot W \cdot t = I \cdot E \cdot t \quad (85)$$

Wie die Stromarbeit statt als irreversible JOULE'sche Wärme als äquivalente mechanische Arbeit reversibel gewonnen werden kann, ist in § 61 Absatz 2 auseinander gesetzt worden.

Bei den galvanischen Ketten wird nun die elektromotorische Kraft gewonnen durch die Thätigkeit chemischer Kräfte, indem wir in den Batteriezellen Flüssigkeiten und Metalle anwenden, zwischen denen chemische Prozesse langsam vor sich gehen, indem sich die gegenseitige Verwandtschaft geltend macht. Die chemischen Prozesse in den Zellen können im Allgemeinen theils gegen die Verwandtschaften vor sich gehen (z. B. die sogenannte Wasserzersetzung), theils mit denselben. Beim DANIELL'schen Element haben wir im Wesentlichen Zink und Kupfer hineintauchend in Kupfersulfatlösung; nur damit sich nicht von selbst Kupfer auf dem Zink niederschlage, wird letzteres mit verdünnter Schwefelsäure umgeben, die z. B. in einer Thonzelle enthalten sein kann. Beim Stromdurchgang löst sich Zink auf zu Zinksulfat, während auf der anderen Seite aus Kupfersulfat Kupfer niedergeschlagen wird und sich auf der Kupferplatte absetzt. Das ist ein Proceß, der im Sinne activer chemischer Verwandtschaft wirkt; denn wir können direct beobachten, daß beim Hineinbringen von Zink in Kupfersulfatlösung sich Zink auflöst auf Kosten von Kupfer, welches niedergeschlagen wird. Die Verwandtschaft zwischen Zink und Schwefelsäure ist größer als die zwischen Kupfer und Schwefelsäure; in Folge dessen überwindet Zink das Kupfer und drängt es heraus aus der Verbindung mit der Schwefelsäure. Geschieht dieser Proceß direct und irreversibel, so findet chemische Wärmeentwicklung bei ihm statt. Statt ihrer wird im DANIELL'schen Elemente (wie wir sehen werden der ganzen Menge nach) reversible Stromarbeit geliefert. Für die in den Zellen durch den Strom hervorgebrachten Zersetzungen gelten, wie FARADAY nachgewiesen hat, die Gesetze, daß das Quantum der abgeschiedenen Producte proportional ist der Stärke und der Dauer des Stromes; und daß durch denselben Strom in derselben Zeit aus verschiedenen Verbindungen äquivalente Mengen von Zersetzungsproducten ab-

geschieden werden. Wenn ein Strom von der Stärke 1 während der Zeiteinheit die betrachtete Zelle durchfließt, werden gewisse (die „elektrolytischen Aequivalente“) äquivalente Mengen von irgend welchen Stoffen abgeschieden. Wenn die Abscheidung derselben äquivalenten Mengen außerhalb der Zelle, irreversibel, vor sich ginge, möge durch sie die Wärmemenge A entwickelt werden. Diese kann positiv sein, wie bei den Processen in den stromliefernden Elementen; sie kann auch negativ sein, wie in den Zersetzungs-zellen. Beim DANIELL'schen Elemente würde A die Wärmemenge bedeuten, welche bei der irreversiblen directen Auflösung eines elektrolytischen Aequivalentes Zink in Kupfersulfat frei wird, oder vielmehr, wie wir festsetzen wollen, das mechanische Aequivalent dieser Wärmemenge. Das ist die der Stromeinheit während der Zeiteinheit entsprechende chemische Arbeit. Die chemische Arbeit, durch welche ein Strom von der Stärke I hervorgebracht wird, der während einer Zeit t weitergeht, ist also $A \cdot I \cdot t$. Unter der Voraussetzung, daß die ganze chemische Arbeit im DANIELL'schen Element nicht als chemische Wärmeerzeugung auf-trete, sondern in äquivalente Stromarbeit verwandelt werde, deren GröÙe durch (85) gegeben ist, folgt mithin:

$$I \cdot E \cdot t = A \cdot I \cdot t$$

woraus alsdann folgen würde:

$$E = A$$

d. h. die elektromotorische Kraft wäre gleich der chemischen Arbeit für die Abscheidung eines elektrolytischen Aequivalentes.

Der Berechnung für ein DANIELL'sches Element sind folgende Zahlen zu Grunde zu legen. Die Auflösung von einem Gramm-Aequivalent (der 1 g Wasserstoff äquivalenten Menge) oder von 32,5 g Zink in CuSO_4 unter Niederschlag von Kupfer giebt eine Wärmeerzeugung von 25060 Gramm-Calorien. 1 Ampère löst in 1 Secunde 0,3382 mg Zink auf und schlägt die äquivalente Kupfermenge nieder, entsprechend einer chemischen Arbeit von 0,261 Gramm-Calorien oder von 0,261.424. g Gramm \times Meter = 26,1.424.981 Erg = $1,09 \cdot 10^7$ Erg pro Secunde. Die Einheiten Ampère und Volt sind so festgesetzt, daß eine elektromotorische Kraft von 1 Volt einen Strom von 1 Ampère erzeugend pro Sekunde eine Arbeit von 10^7 Erg leistet. Daraus würde die elektromotorische Kraft von einem DANIELL'schen Element zu 1,09 Volt folgen, in guter Uebereinstimmung mit den Beobachtungen. Diese Uebereinstimmung

würde bedeuten, daß in der That die äußere Arbeit, also die von der elektromotorischen Kraft gelieferte Stromarbeit, äquivalent ist der ganzen chemischen Wärmeerzeugung, also wie wir sahen, gleich der Abnahme der ganzen inneren Energie U .

§ 70. Allgemeine Thermochemie polarisationsfreier Elemente.

Die hier und in anderen Fällen¹⁾ gefundene Uebereinstimmung glaubte man früher für allgemein gültig halten zu können. Weiter fand man aber auch galvanische Elemente, in denen nur an Stelle eines Theiles der chemischen Wärmeerzeugung äquivalente Stromarbeit auftrat, während der Rest als lokale Wärme an den Stellen der chemischen Action wie beim irreversiblen Proceß entwickelt wurde. Schliesslich zeigte sich andererseits sogar, daß auch ebensolche Abweichungen vorkommen können wie bei den Kältemischungen, daß also eine Batteriezelle einen Strom von einer gewissen elektromotorischen Kraft hervorbringen kann und in den durchflossenen Leitern Wärme entwickeln oder äquivalente mechanische Arbeit leisten kann, während die in der Batterie selbst entwickelte Wärme negativ ist,²⁾ indem an den Berührungsflächen der Metalle mit den Flüssigkeiten Kälte entsteht, oder indem der Zelle Wärme zugeführt werden muß, damit sie constante Temperatur behalte. Dies trifft zu in allen den Fällen, wo bei dem chemischen Proceß Verbindungen auftreten, welche eine größere Wärmecapacität und eine größere latente Wärme haben als die Substanzen vor der Umsetzung. Dieses Latentwerden von Wärme geht neben dem eigentlichen chemischen Proceß nebenher, ohne ihn zu hindern, und geschieht entweder auf Kosten von thermometrischer Wärme der Umgebung, oder auf Kosten von Stromwärme, die in den Substanzen der Batteriezelle auftritt. Die Auflösung eines festen Metalles wäre an und für sich schon ein derartiger Proceß, der Kälte erzeugen könnte, da das Metall, wenn auch chemisch verbunden, dabei in den flüssigen Aggregatzustand übergeht. Indessen entsteht in

¹⁾ Siehe JULIUS THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen, Leipzig 1883, Bd. III, pag. 493. A. d. H.

²⁾ F. BRAUN, Wied. Ann. 5, pag. 182, 1878; 16, pag. 561, 1882; 17, pag. 593, 1882. PAALZOW (Pogg. Ann. Jubelband, pag. 647, 1874) giebt auch schon den Fall einer Diffusionskette an, in welcher nicht nur bei Stromlieferung die Wärmeentwicklung in der Zelle negativ ist, sondern sogar schon ohne Stromlieferung die irreversible Diffusion der betreffenden Lösungen eine negative Wärmetönung giebt. A. d. H.

manchen Elementen, wie im DANIELL'schen, gleichzeitig dabei aus gelöstem Kupfer wieder metallisches; die bei der Auflösung des Zinks gebundene latente Wärme kann beim Niederschlag des Kupfers compensirt werden. Sie wird es wirklich, wie unsere obige Berechnung zeigt, was bei den in mechanischer Beziehung nicht sehr abweichenden Eigenschaften von Zink und Kupfer erklärlich erscheint. Sie würde nicht mehr compensirt oder übercompensirt werden, wenn an der anderen Elektrode sich ein von Zink in seinen Eigenschaften differenteres Metall, wie z. B. Eisen aus Eisensalzlösung, niederschlagen würde. In solchen Fällen wird bei der Thätigkeit der chemischen Kräfte, deren wahres Mafß die reversible Stromarbeit bildet, gleichzeitig im Element latente Wärme entweder frei oder gebunden und muß ihm entzogen oder zugeführt werden.

Ob einer dieser beiden Fälle und welcher von ihnen vorliegt, dafür haben wir bei den galvanischen Elementen noch ein anderes Kennzeichen in der Gleichung:

$$\frac{\partial Q_a}{\partial v_a} = \mathcal{F} \frac{\partial P_a}{\partial \mathcal{F}} \quad (84)$$

Das P_a ist so zu definiren, daß es die auf Aenderung von v_a hinwirkende „Kraft“ darstellt und $P_a dv_a$ die von dem Körper gelieferte äußere Arbeit bei Aenderung von v_a um dv_a ist. Diese Arbeit ist bei dem stromliefernden Element während eines Zeitelementes dt nach (85):

$$I \cdot E \cdot dt$$

Nun ist nach der Definition der Stromstärke $I dt$ die Elektrizitätsmenge, welche in der unitarischen Sprache während dt durch einen Querschnitt fließt (in der dualistischen Sprache fließt $(I/2) dt$ positive Elektrizität in der einen, und ebenso viel negative in der entgegengesetzten Richtung). Nennen wir diese Elektrizitätsmenge $d\varepsilon$, so ist die Stromarbeit:

$$P_a dv_a = E d\varepsilon$$

und da die elektromotorische Kraft in der That diejenige Kraft ist, welche an ε angreift, ist also $v_a = \varepsilon$ und $P_a = E$. Die linke Seite der Gleichung (84) bedeutet die Wärmemenge, welche dem galvanischen Element zugeführt werden muß, damit die Temperatur constant bleibe, während $v_a = \varepsilon$ sich um $dv_a = d\varepsilon = 1$ ändert, d. h. während die Elektrizitätsmenge 1 durch die Zelle hindurchströmt, oder wenn ein Strom von der Intensität $I = 1$ eine Sekunde lang

hindurchfließt. Nennt man das mechanische Aequivalent dieser Wärmemenge Q_1 , so wird die Gleichung (84):

$$Q_1 = \vartheta \frac{\partial E}{\partial \vartheta} \quad (86)$$

Die Gleichung (86) kann auch aus den Gleichungen (56) bis (60) abgeleitet werden. Letztere Gleichung lautet:

$$-J \frac{X}{\vartheta} = \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial \vartheta} - \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\partial v}{\partial x}$$

Dabei lag zu Grunde, daß die äußere Arbeitsleistung des Systemes $p dv$ sei. Jetzt ist zu setzen E statt p , und s statt v :

$$-J \frac{X}{\vartheta} = \frac{\partial E}{\partial x} \cdot \frac{\partial s}{\partial \vartheta} - \frac{\partial E}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\partial s}{\partial x} \quad (60^*)$$

Neben ϑ werde als andere unabhängige Variable x jetzt s gewählt; das kann man sich folgendermaßen veranschaulichen. Ein isolirter kleiner, ursprünglich ungeladener Conductor c , Fig. 33, berühre zuerst den isolirten positiven Pol eines galvanischen Elementes, dessen negativer Pol zur Erde abgeleitet ist. Dabei fließen durch das Element hindurch in c hinein die Elektrizitätsmenge $+ds/2$, aus c heraus durch das Element zur Erde $-ds/2$, so daß c die

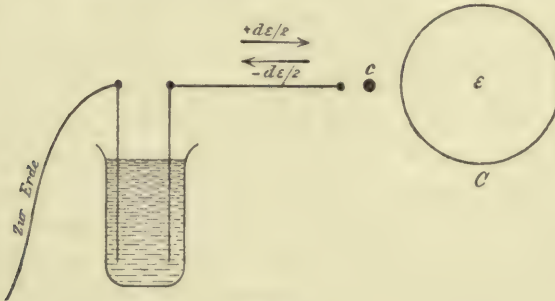


Fig. 33.

Ladung $+ds$ erhält. Weiterhin wird c mit dem sehr großen isolirten, ebenfalls ursprünglich ungeladenen Conductor C in Berührung gebracht, und giebt dabei seine Ladung ds an C ab. Indem c wiederholt abwechselnd den positiven Pol des Elementes und C berührt, erhält letzterer die variable Ladung s . Dann ist offenbar der Zustand des Elementes Function von s ; denn proportional der durch das Element hindurchgegangenen Elektrizitätsmenge s wird eine gewisse Menge des einen Metalles (Zink bei DANIELL) gelöst und eine gewisse Menge eines anderen Metalles (Kupfer bei DANIELL) niedergeschlagen werden. Wird also s als die Variable x gewählt, so wird in (60*) $\partial s / \partial \vartheta = 0$ und $\partial s / \partial x = 1$, so daß folgt:

$$J \cdot X = \vartheta \cdot \frac{\partial E}{\partial \vartheta}$$

Nach Gleichung (56) bedeutet aber X die Wärmemenge, welche zuzuführen

ist, wenn bei constanter Temperatur ($d\vartheta = 0$) sich x um $dx = 1$ ändert, oder jetzt ε um $d\varepsilon = 1$; JX ist das mechanische Aequivalent von X und ist also identisch mit Q_1 der Gleichung (86).

Für das DANIELL'sche Element ergab die obige Berechnung, daß die Stromarbeit gerade gleich ist der ganzen chemischen Arbeit; es wird also in ihm bei Stromlieferung thermometrische Wärme weder erzeugt noch verbraucht; oder es ist $Q_1 = 0$. Daraus folgt dann, daß für das DANIELL'sche Element auch $\partial E / \partial \vartheta = 0$ sein muß, d. h. seine elektromotorische Kraft muß von der Temperatur unabhängig sein. Dies hat sich für Elemente mit concentrirter Kupferlösung und einer Zinklösung, deren spezifisches Gewicht etwa 1,04 beträgt, in der That bestätigt.¹⁾ Für diese scheint Q_1 exact gleich Null zu sein; bei anderen Concentrationen der Flüssigkeiten im DANIELL'schen Elemente zeigt sich eine geringe Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Temperatur; entsprechend wird bei ihnen auch nicht Q_1 ganz genau gleich Null sein. Nimmt dagegen die elektromotorische Kraft E einer Batteriezelle mit steigender Temperatur zu, so muß ihr nach (86) positive Wärme Q_1 zugeführt werden, wenn ihre Temperatur constant gehalten werden soll; oder es würde bei Stromlieferung ohne Wärmezufuhr die Temperatur sinken; das Element gehört zur Kategorie derjenigen, welche mehr Stromarbeit liefern als der Wärmetönung äquivalent ist; oder seine elektromotorische Kraft E ist größer als die chemische Arbeit A für die Abscheidung eines elektrolytischen Aequivalentes. Wenn umgekehrt E mit wachsendem ϑ abnimmt, so ist Q_1 negativ, d. h. es muß dem Element Wärme entzogen werden behufs Temperaturconstanz; oder es gehört zur Classe derjenigen, bei denen die chemische Arbeit nur zum Theil in Stromarbeit umgewandelt wird; der Rest bleibt thermometrische Wärmeentwicklung. Zur Prüfung dieser Schlusfolgerung habe ich selbst¹⁾ Untersuchungen angestellt, und dann zunächst im hiesigen Laboratorium Herr S. CZAPSKI²⁾, der sie dem Sinne nach ausnahmslos bestätigt fand bei einer Reihe von galvanischen Elementen verschiedener Zusammensetzung. Zu genauer quantitativer Prüfung der Gleichung (86) fehlten ihm aber noch hinreichend sichere thermochemische Daten für die Größe der Wärmetönungen der stattfindenden Processe. H. JAHN bestimmte diese selbst aufs Neue für diejenigen galvanischen Elemente, an denen er auch die thermische Veränderlichkeit der elektromotorischen

¹⁾ H. v. HELMHOLTZ, Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. 1882, pag. 22 und pag. 825.

²⁾ S. CZAPSKI, Inauguraldissertation Berlin; Ann. d. Phys. 21, p. 209, 1884.

Kraft mas, und erhielt auch quantitativ gute Uebereinstimmung der beiden Seiten der Gleichung (86).

Die Elemente, auf welche man diese Gleichung anwendet, müssen nach den Voraussetzungen bei deren Herleitung reversible chemische Processe liefern, d. h. bei Umkehr der Stromrichtung müssen auch die Zersetzungen wieder völlig rückgängig werden. Dies trifft z. B. nicht zu für Zellen, die bei Stromlieferung sich polarisieren, d. h. bei welchen die den Metallplatten anliegenden Flüssigkeitsschichten sich in einer Weise verändern, daſs die elektromotorische Kraft dadurch herabgesetzt wird. Leider ist die Zahl der unpolarisirbaren Batterien verhältniſsmäſsig klein und ihr Aufbau etwas complicirt, so daſs noch nicht für sehr viele Zersetzungsprocesse die Prüfung der Formel (86) vllstndig durchgeführt worden ist.

In dieser ist Q_1 die der arbeitenden Zelle während der Abscheidung bezw. Auflösung eines elektrolytischen Aequivalentes zuzuführende Wärmemenge, welche ihrerseits gleich ist dem Ueberschus der Stromarbeit (85) für $I = 1$ und $t = 1$, also dem Ueberschus von E über die mechanisch gemessene chemische Wärme A , ebenfalls für die Zersetzung eines elektrolytischen Aequivalentes. Es wird also:

$$E - A = \vartheta \frac{\partial E}{\partial \vartheta} \quad (87)$$

Differentiation dieser Gleichung giebt:

$$-\frac{\partial A}{\partial \vartheta} = \vartheta \frac{\partial^2 E}{\partial \vartheta^2}$$

Da nun die chemische Wärme A mit der Temperatur nur innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler variirt, kann $\partial^2 E / \partial \vartheta^2$ als verschwindend klein, $\partial E / \partial \vartheta$ als constant oder E als lineare Function der Temperatur angesehen werden:¹⁾

$$E = E_{\vartheta_0} + \text{Coefficient} \cdot (\vartheta - \vartheta_0)$$

und $\partial E / \partial \vartheta$ wird gleich dem Coefficienten in dieser Formel, der durch die Beobachtungen direct bestimmt wird. In dieser Weise fand JAHN²⁾ [unter Benutzung zweier Zahlen von GCKEL (G)]:

¹⁾ Vergl. CZAPSKI, Ann. d. Phys. 21, pag. 231, 1884.

²⁾ Es erschien wünschenswerth, an dieser Stelle nicht nur auf die Resultate von JAHN hinzuweisen, sondern sie in einer Weise aufzuführen, die dem von HELMHOLTZ in der Vorlesung Gesagten angepast ist. A. d. H.

Element:	<i>E</i>		Temperatur- Coefficient	$\vartheta \frac{\partial E}{\partial \vartheta}$	Chemische Wärme pro Grammäquivalent in Grammcalorien	<i>A</i>		<i>E</i> - <i>A</i>
	Elektromotorische Kraft in Volt bei 0°					Arbeitsäquivalent der chemischen Wärme pro elektro- lytisches Äqui- valent		
DANIELL mit stark ver- dünnten Sulfatlösungen Zn } SO ₄ + 100 H ₂ O Cu }	1,0962	+0,0 ₄ 34 (G)	+0,00928	25 055	1,0871 · 10 ⁷ Erg	+0,0091		
Kupfer in Kupferacetat, Blei in Bleiacetat (arbeitet nach BRAUN unter starker Ab- kühlung)	0,47643	+0,0 ₃ 385 (G)	+0,1051	8 261	0,35844 · 10 ⁷ Erg	+0,1179		
WARREN DE LA RUE'S Element: Silber, Sil- berchlorid (fest), Zink- chlorid, Zink ZnCl ₂ + 100 H ₂ O	1,0306	-0,0 ₃ 409	-0,1116	26 085	1,1318 · 10 ⁷ Erg	-0,1012		
+ 50 H ₂ O	1,0171	-0,0 ₃ 21	-0,0573	24 541	1,0648 · 10 ⁷ Erg	-0,0477		
+ 25 H ₂ O	0,9740	-0,0 ₃ 106	-0,0551	23 574	1,0203 · 10 ⁷ Erg	-0,0463		
Silber, Silberbromid, Zinkbromid, Zink ZnBr ₂ + 25 H ₂ O	0,84095	-0,0 ₃ 106	-0,0289	19 968	0,86637 · 10 ⁷ Erg	-0,0254		

Später ist die Gleichung (87) von anderen Physikern auch noch für andere reversible Elemente bestätigt worden.¹⁾ Diese Bestätigung ist zugleich eine solche für die grundlegende Auffassung, daß die freie Energie das Maß der äußeren Arbeitsfähigkeit ist, und daß speciell bei einem chemischen Proceß nicht die gesammte Wärme-

¹⁾ Z. B. von RICH. LORENZ für Elemente mit geschmolzenen Salzen: Ztschr. f. anorgan. Chemie 19, p. 283; 22, p. 241, 1899. Zeitschrift für Elektrochemie Bd. 7, 1901, p. 753.

tönung, die er irreversibel liefern kann, sondern die reversible Stromarbeit, die seine freie Energie liefern kann, das Maß der chemischen Kräfte bildet. Die Messung der elektromotorischen Kräfte der galvanischen Elemente giebt also eine Bestimmung der freien Energie und der Stärke der chemischen Kräfte; und zwar ist nach den der Gleichung (86) vorausgehenden Ueberlegungen:

$$Ed\varepsilon = P_\varepsilon d\varepsilon = - \frac{\partial H}{\partial \varepsilon} d\varepsilon$$

oder die elektromotorische Kraft ist die von den chemischen Processen bei ($d\varepsilon = 1$) Abscheidung eines elektrolytischen Aequivalentes gelieferte freie Energie.

§ 71. Theorie der galvanischen Polarisation.

In den galvanischen Elementen geschehen die Prozesse bei der Stromproduction insgesamt im Sinne der überwiegenden chemischen Verwandtschaft, beim DANIELL'schen im Sinne derjenigen des Zinks zur Schwefelsäure, welche die des Kupfers überwältigt. Im Einzelnen sehen wir daher am Kupfer allein betrachtet einen Proceß entgegen der chemischen Kraft verlaufen. In analoger Weise können wir den in einem DANIELL'schen Element nutzbar werdenden Ueberschuß der Kraft des Zinks über die des Kupfers außerhalb des Elementes in einem Stromkreise verwenden zur Ueberwältigung anderer chemischer Verwandtschaften. Das geschieht in den Zersetzungszellen (Voltmeter), in denen die von galvanischen Batterien gelieferten Ströme benutzt werden, um gegen andere Verwandtschaften zu arbeiten. Bei der sogenannten elektrolytischen Wasserzersetzung z. B. ist das Resultat des Processes so, als ob die Bestandteile des Wassers von einander getrennt würden. Deren Verwandtschaft ist nun allerdings sehr viel stärker, als der von einem DANIELL'schen Elemente gelieferte disponible Ueberschuß der Kraft des Zinks; aber indem wir letzteren verdoppeln, indem wir zwei DANIELL'sche Elemente hintereinanderschalten, so daß sich ihre elektromotorischen Kräfte addiren, gelingt es auch das Wasser zu zersetzen; würden wir drei oder mehr Elemente anwenden, so geht die Zersetzung intensiver und lebhafter vor sich. In dieser Weise können auch stärkere Verwandtschaften überwunden werden. Die Größe der wirkenden elektromotorischen Kraft kann nun sehr gut noch viel feiner abgestuft werden, als in Schritten von je einem DANIELL, so daß wir genau ermitteln können, eine wie große elek-

tromotorische Kraft gerade eben im Stande ist, eine andere Verwandtschaft in einer Zersetzungszelle zu überwinden. Jene elektromotorische Kraft ist dann das Mafß der letzteren Verwandtschaftsgröße. Eine kleinere elektromotorische Kraft vermag diese Verwandtschaft nicht zu überwinden und kann einen Strom nicht erzeugen, da eine solche ja doch nach FARADAY'S Gesetzen in einem Elektrolyten nur in Verbindung mit Zersetzung eintreten kann.¹⁾ Es verhält sich also so, als ob in der Zersetzungszelle eine elektromotorische Kraft vorhanden ist, die derjenigen der activen Elemente entgegenwirkt, und welche von letzteren übertroffen werden muß, damit überhaupt Strom eintritt. Ganz analog wäre der Fall, daß ich in den Stromkreis mehrerer hintereinandergeschalteter DANIELL'Scher Elemente eines umgekehrt einschalte, so daß in ihm Zink sich wieder niederschlagen und Kupfer lösen muß; dieses umgekehrte Element spielt dann die Rolle einer Zersetzungszelle, in welcher chemische Arbeit gegen die chemischen Kräfte geleistet wird; die chemische Arbeit A ist also in ihm negativ zu nehmen und entsprechend auch die elektromotorische Kraft E . Qualitativ verhält es sich jedenfalls bei anderen Zersetzungszellen analog; es tritt in ihnen eine elektromotorische Gegenkraft auf, die galvanische Polarisation.

Für das DANIELL'Sche Element (wenigstens bei gewissen Concentrationen der Lösungen) fand sich, wie wir sahen, die Annahme bestätigt, daß die ganze chemische Arbeit in Stromarbeit verwandelt werde. Schicke ich in ein solches DANIELL'Sches Element einen Strom von umgekehrter Richtung hinein, so verschwindet umgekehrt Stromarbeit und wird ganz in äquivalente chemische Energie verwandelt. Man könnte diese glatte Umsetzung von Stromenergie in chemische Arbeit auch für andere Zersetzungszellen annehmen. Schaltet man eine solche in den Stromkreis einer galvanischen Batterie ein, so wird von den chemischen Kräften in der Batterie positive, in der Zersetzungszelle negative Arbeit geleistet. Bei völliger Umwandlung von Stromenergie in chemische Arbeit muß die positive Arbeit in den Elementen größer sein als die negative in der Zersetzungszelle, oder im Grenzfall der Lieferung eines überaus schwachen Stromes ihr gleich. Unter den gemachten Voraussetzungen würde sich dann aus der negativen chemischen Arbeit in

¹⁾ Die Erklärung der sehr schwachen Ströme bei elektromotorischen Kräften kleiner als jener Grenzwert hat HELMHOLTZ gegeben in *Wiss. Abh. I*, p. 830, 917. Ueber diese „Convectionsströme“ s. auch *Ztschr. f. physik. Chem.* Bd. 20, p. 145. A. d. H.

der Zersetzungszelle nach der Gleichung $E = A$ ihre elektromotorische Gegenkraft berechnen lassen.

Bei der Zersetzung von Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff wird das Aequivalent derselben Wärmemenge consumirt, die bei der Verbrennung von Wasserstoff erzeugt wird. Diese beträgt pro Grammäquivalent Wasserstoff (= 1 g) rund 34000 Grammc calorien. Die chemische Arbeit in einem DANIELL'schen Element beträgt pro Grammäquivalent 25060 Grammc calorien. Einer chemischen Arbeit von 34000 Grammc calorien würde daher eine elektromotorische Kraft von rund anderthalb Daniells entsprechen. Mindestens eine solche elektromotorische Kraft wäre daher auch nöthig, um die schwächste Wasserzersetzung zu unterhalten; oder die elektromotorische Gegenkraft der Polarisation bei der sogenannten Wasserzersetzung betrüge mindestens etwa anderthalb Daniell, was in der That auch meist nahezu der Fall ist.

Indessen hat dieser Werth nur die Bedeutung einer für gewöhnliche Verhältnisse geltenden unteren Grenze. Denn ebensowenig wie die beim DANIELL'schen Element zutreffende Gleichheit von elektromotorischer Kraft und positiver Wärmetönung bei allen Elementen gültig ist, ebensowenig ist die Gegenkraft der Polarisation einfach gleich der negativen Wärmetönung der Zersetzungsprocesse. Vielmehr kommt es auf die Veränderung der freien Energie an, und alle diejenigen physikalischen Bedingungen in den Zersetzungszellen, welche die Veränderung der freien Energie beeinflussen, beeinflussen auch den Werth der elektromotorischen Gegenkraft. Durch die Zersetzung verändert sich z. B. an den Elektroden die Zusammensetzung der Flüssigkeiten, deren Bestandtheile durch den Strom fortgeführt werden, und zwar mit verschiedener Geschwindigkeit (HITTORF's Wanderung der Ionen). Dabei erscheinen gewöhnlich die metallischen Substanzen, wenigstens die von großem Moleculargewicht, schwerer beweglich als die Säuren. Daraus gehen Concentrationsunterschiede der Flüssigkeitsschichten an den Elektroden hervor; die veränderte Concentration wirkt wiederum zurück auf die chemischen Processe und damit auch auf die Gegenkraft der Polarisation. Hierauf werden wir noch zurückkommen (Seite 316). Diese und andere Einflüsse bewirken, daß im Allgemeinen nicht einfach die Polarisation aus der Wärmeentwicklung bei der Wiedervereinigung der abgeschiedenen Bestandtheile berechnet werden kann. Vielmehr ist maßgebend der Ueberschuss an freier Energie, den die Zersetzungsproducte, z. B. das abgeschiedene Knallgas

dem unzersetzten, angesäuerten Wasser gegenüber besitzt, und daraus folgt der Werth der elektromotorischen Kraft der Polarisation in der Weise, daß bei Stromerzeugung die Abnahme der freien Energie in den Batteriezellen stärker oder im Grenzfall gleich sein muß der Zunahme der freien Energie in der Zersetzungszelle, damit insgesamt eine Abnahme der freien Energie stattfindet. Die Veränderung der freien Energie ist aber stark abhängig von der Konzentration der Lösungen z. B. eines Salzes, aus welchem ein Metall abgeschieden wird. Andererseits ist z. B. bei der sogenannten Wasserzersetzung der Ueberschuß freier Energie des Knallgases über die des Wassers in hohem Grade vom Druck abhängig. Bei der Elektrolyse treten die Gase zuerst in Lösung in der elektrolytischen Flüssigkeit auf, und erst wenn in den die Elektroden berührenden Grenzschichten die aufgelöste Menge die Grenzen der Sättigung überschreitet, die bei gegebenem Drucke eintreten kann, werden sie sich in Bläschen ausscheiden. Die Vermehrung der freien Energie bei der sogenannten Wasserzersetzung erscheint darum im höchsten Grade veränderlich nach der Gassättigung der letzten den Elektroden anliegenden Flüssigkeitsschichten, und mit dieser ist daher die Polarisation auch abhängig vom Druck. Ein um so geringerer Arbeitsaufwand durch eine dazu angewendete elektromotorische Kraft wird nöthig sein, um neue Zersetzung hervorzubringen, je weniger von den betreffenden Gasen im Wasser schon aufgelöst ist. Vollkommen gasfreie Flüssigkeit wird die ersten Portionen entstehenden Gases mit einer bis unendlich steigenden Kraft heranziehen bzw. festhalten. Alle Umstände, welche die Gasbeladung der Schichten an den Elektroden beeinflussen, beeinflussen auch die Stärke der galvanischen Polarisation, so die Temperatur; die Schwierigkeit der Bildung der ersten Bläschen (§ 78 am Schlufs), wie sie auch in dem großen Siedeverzug luftfreier Flüssigkeiten bekanntlich sehr auffällig hervortritt; die Diffusion der aufgelösten Gase aus gesättigteren Schichten nahe an den Elektroden zu weniger gesättigten entfernteren hin; und vor Allem der Druck. Man kann die freie Energie des Knallgases als Function von Temperatur und Druck, und damit auch den Einfluß dieser Variablen auf die Gegenkraft der Polarisation berechnen.¹⁾ Für deren mit dem Druck wechselnden Theil ergiebt sich die Formel:

$$A_1 - A_2 = 0,018868 \log \left(\frac{p_1}{p_2} \right)$$

¹⁾ HELMHOLTZ, Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. 31. Mai 1883, p. 647—665.

wo A_1 die elektromotorische Kraft der Polarisation beim Druck p_1 und A_2 bei p_2 ist.¹⁾ Diese Abhängigkeit läßt sich nun auch experimentell bestimmen. In einer evacuirten Wasserzersetzungszelle, in welcher der Druck im Mittel 10 mm Wasser betrug, fand ich bei allmählicher Abschwächung der äußeren elektromotorischen Kraft die letzten Reste der Gasentwicklung bei 1,64 Volt; in einer anderen Zelle unter 742 mm Quecksilberdruck als Grenze der Zersetzung 1,77 Volt; also eine Differenz von 0,13 Volt. Unsere obige Formel ergibt für dieses Verhältniß der Drucke einen Unterschied der Gegenkraft der Polarisation von 0,1305 Volt: innerhalb der bisher erreichten Grenzen der Genauigkeit in guter Uebereinstimmung mit dem angegebenen Resultat der Versuche.²⁾

Drittes Kapitel.

Theorie der Lösungen.³⁾

§ 72. Reversibler Wasserzusatz zu einer Lösung; dabei geleistete Arbeit.

Wir haben schon früher davon gesprochen, daß man auch den Proceß der Lösung z. B. eines Salzes in Wasser auf reversible

¹⁾ HELMHOLTZ, Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. 28. Juli 1887, p. 749—758.

²⁾ Es war wohl angebracht, die nur skizzenhaften Andeutungen seiner Theorie der galvanischen Polarisation, wie HELMHOLTZ sie in der Vorlesung gegeben hat, nicht auszuführen, da man ja dann doch am Besten wohl nur seine beiden citirten Abhandlungen hätte abdrucken lassen können. Es sei nur erwähnt, daß in letzteren HELMHOLTZ die freie Energie mit \mathfrak{F} bezeichnet, statt mit H , wie oben; daß er Wärmemengen Q bezw. dQ dort calorisch gemessen nimmt, statt mechanisch, wie hier von § 62 ab; und daß in der ersteren jener Abhandlungen an einer Stelle mehrere Male Anode und Kathode verwechselt sind, worauf schon in der Ztschr. f. physik. Chemie XX, p. 146, 1896 aufmerksam gemacht wurde. Die Berichtigung anderer Versehen H.'s siehe in dem Wiederabdruck in den „Klassikern der exacten Wissenschaften“ Nr. 124, herausgegeben von M. PLANCK.
A. d. H.

³⁾ Die Theorie der Lösungen hat HELMHOLTZ in der Vorlesung selbst nur in kurzen Andeutungen in der Zeit von etwa einer halben Stunde gebracht. Wie im Vorwort erwähnt, hatte er an das im 1. Abschnitt der Thermodynamik Gesagte zunächst die cyklischen Systeme und die kinetische Gastheorie angeschlossen, dann erst den Begriff der freien Energie entwickelt, so daß die Theorie der Lösungen an das Ende des Semesters rückte. Er schloß aber mit dem Ausdruck des Bedauerns, „die letzten Auseinandersetzungen nur abgekürzt und flüchtig haben durchführen zu können“, obwohl sie „eigentlich

Weise vollziehen könne, während er beim directen Hineinbringen des Salzes irreversibel ist. Reversibel kann der Proceß durch einen uns schon dem Principe nach bekannten Vorgang geschehen, wenn er, wie in den Concentrationsketten, zur Leistung elektrischer Stromarbeit ausgenutzt wird; aber auch noch in anderer Weise kann die Anziehung, welche zwischen einem Lösungsmittel oder einer Lösung und einem Salz besteht, zum Arbeitsgewinn benutzt und der Proceß dadurch reversibel geleitet werden. Unter anderem äußert sich nämlich jene Anziehung auch darin, daß eine salzhaltige Flüssigkeit nicht mehr so leicht verdampft als eine mit Salz nicht verbundene. Die Folge ist eine Verminderung des Dampfdruckes über der Flüssigkeit; den Sättigungsdruck (und damit auch die Sättigungsdichtigkeit der Dämpfe) ist in Folge des Salzzusatzes geringer als über reinem Wasser von derselben Temperatur. Darauf kann man, wie wir sogleich erkennen werden, eine Trennung von Wasser und Lösung, im Grenzfall von Wasser und Salz begründen; wenn man also den Proceß der Lösung auf dem umgekehrten Wege vornimmt, so ist er reversibel.

Wir denken uns die Lösung (Fig. 34) in einem Cylinder befindlich, abgeschlossen durch einen Stempel. Anfänglich liege dieser (bei 1) dicht auf der Flüssigkeitsoberfläche an. Zuerst werde der Stempel in die Höhe gezogen; dann verdampft Wasser aus der Lösung; dabei ist der Druck beständig gleich derjenigen Spannung des Wasserdampfes, die über der betreffenden Salzlösung als maximale bestehen kann für die gegebene Temperatur, welche letztere während aller Vorgänge constant gehalten werden soll. Diese Spannung ist nicht so groß, wie die der Dämpfe über reinem Wasser von derselben Temperatur.

In Folge dessen kann man weiterhin, nachdem der Stempel bis zur Stellung 2 in die Höhe gezogen war, sich den Dampfraum von der Lösung durch eine Scheidewand (bei $S \dots S$, in Folge der Verdampfung ein wenig unterhalb der Stellung 1) abgesperrt denken, und dann ohne Eintritt von Condensation den Dampfraum so weit durch Druckvermehrung isotherm verkleinern,

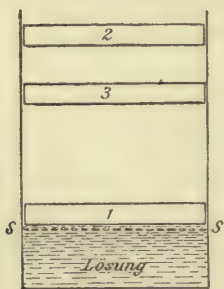


Fig. 34.

die Grundlage der neueren Entwicklung der theoretischen Thermochemie bilden“. Der Ausarbeitung dieses Kapitels lagen unter diesen Umständen außer dem vorgetragenen Programme nur die Notizen in HELMHOLTZ' eigenem Vorlesungsbuche zu Grunde.

A. d. H.

dafs die Spannung gerade gleich wird dem Dampfdruck über reinem Wasser. Dies sei etwa bei Stellung 3 des Stempels der Fall. Schliesslich kann man dann durch weitere Volumverminderung, bei der man beständig die entwickelte Condensationswärme wegnimmt, den gesammten Dampf wieder verflüssigen; der Stempel ist dann sehr nahe wieder an seiner Anfangsstellung 1 angelangt; aber wir haben jetzt zwischen ihm und der Scheidewand $S \dots S$ einen Theil des Wassergehaltes der Lösung aus ihr abgeschieden, während natürlich alles Salz vollständig in dem Rest der Lösung unterhalb der Scheidewand $S \dots S$ verblieben ist. Die Reihe von einzelnen Proceduren hätten wir ebenso gut auch in umgekehrter Folge vornehmen können, und hätten alsdann der Lösung in reversibler Weise ein neues Quantum reinen Wassers zugeführt, indem wir dieses zuerst durch Heben des Stempels bis zur Stellung 3 verdampft, dann durch weiteres Heben bis Stellung 2 den Druck bis zur Spannung über der Salzlösung vermindert, dann die trennende Wand $S \dots S$ weggenommen und durch Herabdrücken des Stempels allen Wasserdampf in die Lösung hineingetrieben hätten.

Die Arbeitsleistung bei der in der beschriebenen Weise ausgeführten Trennung eines Wasserquantums δw aus der Lösung können wir nun berechnen. Die Lösung sei dadurch charakterisirt, dafs sie die Wassermenge w und die Salzmenge s enthält. Als Mafs der Verdünnung kann dann dienen das Verhältnifs:

$$h = \frac{w}{s} \quad (88)$$

Die Dampfspannung über der Lösung sei p_h ; sie ist Function von h und enthält die Temperatur, bei der die isothermen Prozesse vorgenommen werden, als Parameter. Es sei ferner v_h das spezifische Volumen des über der Lösung gesättigten Dampfes. Bei dem ersten Theil der beschriebenen Prozesse, bei welchem der Stempel von Stellung (1) bis (2) gehoben wird, verdampft die Wassermenge δw aus der Lösung; dabei vermindere die letztere ihr Volumen um $v_h \delta w$, wo v_h nahezu das spezifische Volumen flüssigen Wassers ist; die stattfindende Volumenvergrößerung ist also $(v_h - v_h) \cdot \delta w$; der Druck ist dabei constant gleich p_h ; es wird also der Arbeitsbetrag:

$$p_h \cdot (v_h - v_h) \cdot \delta w \quad (89)$$

nach aufsen geleistet. Bei dem zweiten Theilprocefs wird der von der Lösung getrennte Dampf zusammengedrückt, bis seine Spannung diejenige p_0 (nämlich für $s = 0$) des über reinem Wasser gesättigten Dampfes ist. Dabei wird nach aufsen die Arbeit geleistet:

$$\int_{p_h}^{p_0} p \cdot dv = \frac{p_0}{p_h} v - \int_{p_h}^{p_0} v \cdot dp$$

deren Betrag durch die negativen Werthe von dv natürlich negativ wird. In vorstehender Gleichung ist unter v das veränderliche Volumen der betrachteten Masse δw zu verstehen; wollen wir unter v , wie sonst in der Thermodynamik, das Volumen der Masseneinheit verstehen, so ist das betrachtete Volumen $v \cdot \delta w$, und die beim zweiten Theile des Processes nach ausßen geleistete Arbeit wird:

$$\left(p_0 v_0 - p_h v_h - \int_{p_h}^{p_0} v \cdot dp \right) \cdot \delta w \quad (90)$$

wo v_0 (analog p_0) das spezifische Volumen des über reinem Wasser gesättigten Dampfes bedeutet. Zuletzt wird der Dampf bis zur gänzlichen Verflüssigung comprimirt; nennen wir v_0 das spezifische Volumen des reinen flüssigen Wassers, so ist die Volumenverminderung bei der Condensation von δw gleich $(v_0 - v_h) \delta w$; und da der Druck constant gleich p_0 bleibt, ist die bei dem letzten Theilprocess von ausßen aufgewendete Arbeit:

$$p_0 (v_0 - v_h) \cdot \delta w \quad (91)$$

Insgesamt ist also zur Trennung der Menge δw reinen Wassers aus der Lösung ein äußerer Arbeitsaufwand erforderlich gleich der Summe der mit den entsprechenden Vorzeichen zu nehmenden Ausdrücke (89), (90) und (91):

$$\begin{aligned} & \left\{ p_0 \cdot (v_0 - v_h) + \int_{p_h}^{p_0} v \cdot dp + p_h v_h - p_0 v_0 - p_h \cdot (v_h - v_h) \right\} \delta w \\ & = \left\{ p_h v_h - p_0 \cdot v_0 + \int_{p_h}^{p_0} v \cdot dp \right\} \delta w \end{aligned}$$

Dies ist bei der Umkehr des Gesamtprocesses der Werth der nach ausßen geleisteten Arbeit, wenn die Wassermenge $\delta w = + dw$ der Lösung auf reversible Weise neu zugeführt wird. Indem ich nun den Wassergehalt w der Lösung als Zustandsvariable auffasse, ist andererseits die bei ihrer isothermen Aenderung um dw geleistete äußere Arbeit gleich:

$$- \frac{\partial H}{\partial w} dw$$

und es folgt also:

$$-\frac{\partial H}{\partial w} = p_h v_h - p_0 v_0 + \int_{p_h}^{p_0} v \cdot dp$$

Zunächst ist nun v_h sehr nahe gleich dem specifischen Volumen v_0 des reinen Wassers, ferner aber auch beide sehr klein gegenüber dem im letzten Gliede auftretenden specifischen Volumen v des Dampfes, so daß die beiden ersten Glieder der rechten Seite vernachlässigt werden können. In dem Integral ist v das specifische Volumen von Wasserdampf, der vom ungesättigten Zustande beginnend bis zur Sättigung isotherm comprimirt wird. Dabei kann Gültigkeit der idealen Gasgesetze angenommen werden, so daß also gesetzt werden kann:

$$v = R_w \cdot \frac{\vartheta}{p}$$

wo R_w die Gasconstante für Wasserdampf bedeutet. Es wird mithin:

$$\int_{p_h}^{p_0} v \cdot dp = R_w \vartheta \int_{p_h}^{p_0} \frac{dp}{p} = R_w \cdot \vartheta \log \left(\frac{p_0}{p_h} \right)$$

und weiter:

$$-\frac{\partial H}{\partial w} = R_w \cdot \vartheta \log \left(\frac{p_0}{p_h} \right) \tag{92}$$

§ 73. Kräfte, mit denen das Wasser und das Salz von der Lösung festgehalten werden.

Nach der in § 64 gegebenen Erweiterung des Begriffes der Kraft wäre vorstehender Werth derjenige der Kraft, die bei der Vergrößerung der Variable w thätig ist; oder der Werth der Kraft, mit welcher das Wasser von der Lösung angezogen, bzw. bei der Wegnahme festgehalten wird. Der abgeleitete Ausdruck für diese Kraft läßt sich noch umformen bei Benutzung von Gesetzen, welche v. BABO und WÜLLNER für die Dampfspannungserniedrigung ($p_0 - p_h$) gefunden haben. Sie ist nach ihren Versuchen bei starken Verdünnungen proportional der Salzmenge s , welche in der Flüssigkeit aufgelöst ist; und zwar ist selbstverständlich, daß es sich nur um das Verhältniß der Salzmenge s zur Wassermenge w handeln kann. Ferner fanden sie die relative Dampfspannungserniedrigung durch dieselbe Salzmenge für verschiedene Temperaturen unabhängig

von letzterer, so daß also innerhalb der Grenzen genügend starker Verdünnungen gesetzt werden kann:

$$\frac{p_0 - p_h}{p_h} = k \cdot \frac{s}{w} \quad (93)$$

wo k eine spezifische Constante des betreffenden Salzes ist. Statt (93) können wir bei Einführung von $h = \frac{w}{s}$ auch schreiben:

$$\frac{p_0}{p_h} = 1 + \frac{k}{h}$$

und aus (92) wird dann:

$$- \frac{\partial H}{\partial w} = R_w \cdot \vartheta \log \left(1 + \frac{k}{h} \right) \quad (94)$$

Den Ausdruck der freien Energie H selbst findet man folgendermaßen. Die freie Energie der Masseneinheit der Lösung werde F_h genannt. Dann ist, da die Lösung die Masse $(w + s)$ hat:

$$\begin{aligned} H &= (w + s) \cdot F_h \\ &= s(1 + h) \cdot F_h \end{aligned} \quad (95)$$

H ist durch Vermittlung von h Function von w , während s als zweite unabhängige Variable neben w zu betrachten ist, von der H explicite und durch h implicite abhängt. Es ist daher:

$$\frac{\partial H}{\partial w} = s \cdot \frac{\partial}{\partial h} \left[(1 + h) \cdot F_h \right] \cdot \frac{\partial h}{\partial w} = \frac{\partial}{\partial h} \left[(1 + h) \cdot F_h \right] \quad (96)$$

Andererseits nach (94):

$$\frac{\partial H}{\partial w} = - R_w \cdot \vartheta \cdot [\log(h + k) - \log h]$$

Die Gleichsetzung der rechten Seiten der beiden letzten Ausdrücke und die Integration nach h ergibt:

$$(1 + h) \cdot F_h = - R_w \cdot \vartheta \cdot \{ (h + k) [\log(h + k) - 1] - h \cdot (\log h - 1) \} + G(\vartheta)$$

wo $G(\vartheta)$ statt der Integrationsconstanten eine Function der als Parameter vorkommenden Temperatur sein kann. Vorstehende Gleichung vereinfacht sich noch zu:

$$(1 + h) \cdot F_h = - R_w \cdot \vartheta \cdot \{ (h + k) \log(h + k) - h \log h - k \} + G(\vartheta) \quad (97)$$

Nach (95) wird demnach die freie Energie der ganzen Lösung:

$$H = - R_w \cdot \vartheta \cdot s \{ (h + k) \log(h + k) - h \log h - k \} + s \cdot G(\vartheta)$$

Hieraus würde $\partial H / \partial s$ durch partielle Differentiation nach s folgen;

ebenso aber auch wieder direct aus (95) unter Benutzung von (96), (97) und (94):

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial s} &= (1 + h) \cdot F_h + s \cdot \frac{\partial}{\partial h} [(1 + h) \cdot F_h] \cdot \frac{\partial h}{\partial s} \\ &= (1 + h) \cdot F_h - h \cdot \frac{\partial}{\partial h} [(1 + h) \cdot F_h] \\ &= (1 + h) \cdot F_h - h \cdot \frac{\partial H}{\partial w} \\ &= -R_w \cdot \vartheta \cdot \{(h + k) \log (h + k) - h \log h - k\} + G(\vartheta) \\ &\quad + R_w \cdot \vartheta \cdot h \{\log (h + k) - \log h\} \end{aligned}$$

und schliesslich also:

$$-\frac{\partial H}{\partial s} = +R_w \cdot \vartheta \cdot \{k \log (h + k) - k\} + G(\vartheta) \quad (98)$$

Gemäß der Bedeutung der freien Energie H ist $-\frac{\partial H}{\partial s} \cdot \delta s$ der Werth der nach ausen geleisteten Arbeit, wenn in reversibler Weise s um δs zunimmt, d. h. die Salzmenge δs neu der Lösung zugeführt wird. Nach unserer Verallgemeinerung des Kraftbegriffes ist also durch (98) der Werth der Kraft gegeben, mit der die Lösung das Salz anzieht, oder mit der das Salz an die Lösung gefesselt ist; und zwar in dem Sinne, daß (98) die nach ausen geleistete Arbeit bei $\delta s = 1$ repräsentirt, oder die Kraft für $s = 1$, d. h. die auf die Masseneinheit des Salzes wirkend zu denkende Kraft. Dieser Werth, nicht aber derjenige der gleichzeitigen Wärmetönung, mißt, wie in § 66 auseinandergesetzt, die Gröfse der chemischen Anziehung zwischen Salz und Lösung, ebenso wie (92) die Gröfse der chemischen Kraft zwischen Wasser und Lösung mißt.

Der Werth von (98) wird für $h = \infty$, d. h. für $s = 0$ unendlich groß. In der That zeigen auch schon die von älteren Beobachtern ermittelten Gesetze für die Kraft, mit der das Salz von der Lösung festgehalten wird, daß sie um so größer ist, je weniger Salz in dem Wasser gelöst ist; und zwar so, daß, wenn man sich dem Salzgehalt Null nähert, die Kraft, mit welcher der Rest festgehalten wird, pro Gramm berechnet logarithmisch unendlich wird. Das stimmt mit der Erfahrung überein, daß es um so schwerer wird, irgend eine Abscheidung eines chemischen Bestandtheiles von einem Lösungsmittel vorzunehmen und bis zur Reinheit durchzuführen, je weiter man die Reinigung von dem fremden Bestandtheil schon getrieben

hat; wenn von letzterem nur noch unendlich wenig in der Lösung vorhanden ist, würde man auf unendlich große Kraft kommen.

Wir können jetzt auch einen Einfluss näher ins Auge fassen, von dem wir schon in § 71 erwähnten, daß er die galvanische Polarisation bei der Elektrolyse von Lösungen beeinflusse. Es ist übrigens höchstwahrscheinlich, daß auch die sogenannte Wasserzersetzung eine Elektrolyse von Lösungen ist. Zersetzt wird dabei an den Elektroden das gelöste Salz (Wasserstoffsalz gleich Säure); und zwar müssen dabei auch gleichzeitig im Inneren der Lösung die entgegengesetzt geladenen Bestandtheile, die Ionen zu den Elektroden hinwandern; das positive Metall bezw. die Wasserstoffionen zu der Kathode, der Sauerstoff oder der halogene Bestandtheil mit dem Säurerest zu der Anode. In Folge dessen wird nun z. B. bei der Elektrolyse von Kupfersulfat an der Kathode Kupfer abgeschieden, der Schwefelsäurerest SO_4 dagegen fortgeführt, so daß die Concentration der Salzlösung an der Kathode durch den Strom vermindert wird. Je kleiner nun die dort noch vorhandenen Quanta Salz werden, um so größer wird die chemische Kraft, mit welcher der Rest festgehalten wird. Diese Kraft muß aber durch die fortführende Wirkung des Stromes überwunden werden, und der weitere Vorgang des elektrolytischen Processes wird daher immer schwerer und schwerer. Es entsteht daher auch in solchen Fällen eine Gegenkraft, eine „Polarisation“, die immer größer und größer würde bei ungestörter Andauer der Fortführung des Salzes durch den Strom. Aber der stationäre Zustand der Polarisation der Platte, der sich dabei ausbilden würde, wäre sehr leicht störbar; sobald man die an Salz verarmten Flüssigkeitsschichten durch Strömungen zur Mischung mit concentrirteren, der Anode näheren bringt, würde die Gegenkraft der Polarisation beseitigt oder doch vermindert werden, so daß sichere Messungen in solchen Fällen schwer ausführbar wären.

Das Resultat, daß der Werth von (98) für $s = 0$ unendlich groß wird, bedeutet auch, daß neue Quantitäten des Salzes von vollkommen reinem Lösungsmittel mit unendlich starker Kraft angezogen werden. „Daraus würde folgen, daß in sehr verdünnten Lösungen oder in ganz salzfreien Säuren Metalle, die wir sonst als unoxydierbar in der betreffenden Säure betrachten, sich spurweise, bis zu einer gewissen Grenze unter Wasserstoffentwicklung würden lösen können. Die ganz ähnlichen Verhältnisse, die auch bei der Lösung der Gase stattfinden müssen, und die gegen die älteren ganz veränderten neuen Ansichten über das Wesen der galvanischen Polarisation bei

der sogenannten Wasserersetzung, welche sich daraus ergeben,¹⁾ haben wir schon in § 71 erwähnt. Ferner folgt aus diesen Ueberlegungen auch, daß die elektromotorische Kraft eines galvanischen Elementes um so größer ist, je weniger Salz die Flüssigkeit an dem in Lösung gehenden Metall enthält; und daß die elektromotorische Kraft vermindert und sogar umgekehrt werden kann, wenn man die an der anderen Elektrode befindliche Lösung, aus welcher Abscheidung des Metalls erfolgen soll, fortschreitend weiter verdünnt.

§ 74. Die bei Concentrationsunterschieden auftretenden Kräfte.

Im Inneren einer Lösung, die an verschiedenen Stellen verschiedene Concentration hat, ziehen die Stellen mit geringerem Salzgehalt (kleineren Werthen von s) das Salz stärker an, als diejenigen mit höherem Salzgehalt (größerem Werthen von s). In Folge dessen ziehen jene Stellen diesen ihren Salzgehalt so lange weg, bis Gleichheit desselben für beide Stellen eingetreten ist. Die Differenz der Kräfte, mit der die einzelnen Stellen das Salz festhalten, also der Ueberschufs der $\left(-\frac{\partial H}{\partial s}\right)$ = Werthe an der einen Stelle gegen eine andere giebt die Kraft an, mit der erstere der letzteren das Salz entzieht. Für zwei Stellen, an denen s die Werthe s bzw. $s + \delta s$ hat, wird diese salzentziehende Kraft:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial s} \left[\frac{\partial H}{\partial s} \right] \cdot \delta s & \text{ oder nach (98), wo } s \text{ nur in } h \text{ vorkommt:} \\ & = -\frac{\partial}{\partial h} \left(\frac{\partial H}{\partial s} \right) \cdot \frac{\partial h}{\partial s} \cdot \delta s \\ & = R_w \cdot \vartheta \cdot \frac{k}{h+k} \cdot \left(-\frac{w}{s^2} \right) \cdot \delta s \\ & = -R_w \cdot \vartheta \cdot k \cdot \frac{w}{s(w+ks)} \cdot \delta s \end{aligned} \quad (99)$$

Dies ist die Kraft, die $\left(\text{analog } -\frac{\partial H}{\partial s} \text{ selbst}\right)$ auf die Masseneinheit des Salzes wirkt, und diese von der einen Stelle zur anderen fortzieht; in dem Sinne, daß der abgeleitete Ausdruck den Werth der nach außen geleisteten Arbeit angiebt, wenn die Salzmenge 1 auf reversible Weise von der Stelle mit dem Salzgehalt s zu derjenigen

¹⁾ Mit einigen, dem Zusammenhange angepaßten Aenderungen wörtlich entnommen aus Sitz.-Ber. d. Berl. Akad., 27. Juli 1882, p. 12. A. d. H.

mit $(s + \delta s)$ transportirt wird. Das negative Vorzeichen von (99) entspricht dem Umstande, daß positive äußere Arbeit nur geleistet werden kann, wenn das Salz zu Stellen mit negativem δs , also geringerer Concentration hinwandert. Ein derartiger Transport würde in reversibler Weise geschehen in einer galvanischen Concentrationskette, z. B. in einem Element: Zink, concentrirte Chlorzinklösung, verdünnte Chlorzinklösung, Zink. Nach dem aus den Eigenschaften der Entropie folgenden Princip des Ausgleichs der Unterschiede (§ 59 und 60) muß durch den von dem Concentrationselement selbst erzeugten galvanischen Strom die concentrirtere Lösung verdünnter, die verdünntere concentrirter werden. An der einen Zinkplatte schlägt sich dabei elektrolytisch Zink nieder, während solches von der anderen neu in Lösung geht, und zwar in gleich großer Menge, so daß die Quantität des metallischen Zinks insgesamt ungeändert bleibt, und nur resultirt, daß die concentrirtere Lösung Salz verloren, die verdünntere gewonnen hat. Der Gewinn von Energie aus der Stromlieferung kann, wie in § 61 S. 262 und § 65 S. 284, umkehrbar geschehen; Stromumkehr kehrt dann auch die elektrolytischen Prozesse um.¹⁾

Bei großer Verdünnung, also kleinen Werthen von s , kann ks gegen w vernachlässigt werden; der Werth (99) jener Arbeit wird also dann:

$$- R_w \frac{\mathcal{J} \cdot k}{s} \cdot \delta s \quad (99a)$$

Wir wollen nun den Vorgang des Ueberganges eines Salzes von concentrirteren zu verdünnteren Stellen seiner Lösung vergleichen mit dem Vorgang, daß ein Gas von einer Stelle höheren Druckes und größerer Dichtigkeit überströmt zu einer Stelle niedrigeren Druckes und geringerer Dichtigkeit. Dabei leistet das Gas Ausdehnungsarbeit $\int p dv$. Beziehen wir uns ebenfalls auf den Uebergang der Masseneinheit, so ist dv die Vergrößerung des specifischen

¹⁾ Bei einem Concentrationselement von der oben beschriebenen einfachen Art ist außer der Auflösung der Anode und dem Niederschlag an der Kathode auch noch die Ueberführung zu berücksichtigen; Theorie der Concentrationsströme, HELMHOLTZ, Sitz-Ber. d. Berl. Akad. 26. Nov. 1877. Durch welche Anordnung man vom Einfluß der Ueberführung frei wird, so daß nur das Princip der Betrachtungen dieses Paragraphen in Frage kommt, vgl. HELMHOLTZ, WIED. Ann. d. Phys. 3, p. 201, 1878; Sitz-Ber. 27. Juli 1882. Beide Abhandlungen neu herausgegeben (während des Druckes dieses Bandes) von M. PLANCK, vgl. die Anm. 2 auf S. 309. A. d. H.

Volumens. Findet der Uebertritt statt von einer Stelle, an welcher das spezifische Volumen gleich v ist zu einer, an welcher es $= v + \delta v$ ist, so wird die Arbeit des Gases:

$$\int_v^{v+\delta v} p \, dv = R \vartheta \int_v^{v+\delta v} \frac{dv}{v} = R \vartheta \log \left(\frac{v + \delta v}{v} \right)$$

und wenn der Unterschied δv der spezifischen Volumina klein ist:

$$R \vartheta \frac{\delta v}{v} = p \delta v$$

Nennen wir ε die Dichtigkeit des Gases, so ist v umgekehrt proportional ε , oder $\log v = \text{Const.} - \log \varepsilon$

$$\frac{\delta v}{v} = - \frac{\delta \varepsilon}{\varepsilon}$$

und die Arbeit für die Masseneinheit des übertretenden Gases:

$$p \delta v = - p v \cdot \frac{\delta \varepsilon}{\varepsilon} \quad (100)$$

Für den Vergleich des Uebertrittes des Salzes mit demjenigen des Gases wäre der Salzgehalt s einer Stelle proportional der Dichtigkeit ε , und also:

$$\frac{\delta s}{s} = \frac{\delta \varepsilon}{\varepsilon}$$

Die beiden Ausdrücke (99a) und (100) werden daher gleich, wenn ich setze:

$$p v = R_w \cdot k \cdot \vartheta \quad (101)$$

Das heißt: man erhält den richtigen Werth für die äußere Arbeit, welche beim Uebergange der Masseneinheit des Salzes von der Stelle mit dem Gehalt $(s + \delta s)$ zur Stelle mit dem Gehalte s gewonnen werden kann, wenn man sich vorstellt, das gelöste Salz verhalte sich wie ein Gas, welches jedesmal dieselbe Dichtigkeit wie an der betreffenden Stelle das Salz allein hat, und für welches der Druck p den durch (101) gegebenen Werth hat. Dieser Druck ist also wie der Gasdruck dem Volumen v der Masseneinheit umgekehrt, und der absoluten Temperatur ϑ direct proportional.

Die Analogie der Gleichung (101) mit dem combinirten BOYLE-MARIOTTE und GAY-LUSSAC'schen Gesetz geht noch weiter. Nach den Versuchen von RAOULT ist die Constante k des WÜLLNER'schen Gesetzes für die Dampfspannungserniedrigung dem Moleculargewicht M

des betreffenden Salzes umgekehrt proportional, so dafs nach (101) für den supponirten Druck p gilt:

$p v$ proportional ϑ ; umgekehrt proportional M .

Im Gasgesetz $p v = R \vartheta$ ist für ein beliebiges Gas:

$$R = \frac{p_0 v_0}{\vartheta_0} = \frac{p_0}{\vartheta_0 \epsilon_0}$$

wo ϵ_0 die Dichtigkeit bei $\vartheta_0 = 0^0$ und $p = p_0 = 1$ Atm. ist; also R dieser Normaldichtigkeit und nach AVOGADRO mithin auch dem Moleculargewicht M umgekehrt proportional. (Vgl. d. Anm. auf p. 196.) Das Product $R_w \cdot k$ für eine Salzlösung in (101) entspricht also dem R für ein Gas, und das Gesetz des für die Salzlösung fingirten Druckes p erscheint auch in dieser Beziehung dem Gasdruck analog.¹⁾

¹⁾ Im Interesse der Vollständigkeit der Theorie der verdünnten Lösungen ist es sehr zu bedauern, dafs HELMHOLTZ offenbar aus der in der Anmerkung 3 auf S. 309 erwähnten Ursache des Zeitmangels nur RAOULT'S experimentellen Nachweis der umgekehrten Proportionalität von k mit dem Moleculargewicht aufführt; nicht dagegen die theoretische Begründung hierfür erbringt, die zuerst VAN'T HOFF lieferte (Zeitschr. f. physikal. Chem. 1, p. 481, 1887). Es findet sich aber auch nicht einmal im Notizbuch eine Andeutung von theoretischer Ableitung.

An die HELMHOLTZ'SCHE Betrachtungsweise würde sich folgende Beweisführung anschließen, welche aus derjenigen VAN'T HOFFS die Hinzuziehung eines absorbirten Gases entnimmt, dagegen der Anwendung einer semipermeablen Membran entraten kann, und an deren Stelle die HELMHOLTZ'SCHE Ableitung der Gleichung (99a) setzt.

Die Gültigkeit des Werthes (99a) für die äufere Arbeit, die bei reversibler Salzüberführung von der Stelle mit dem Gehalt s zu einer mit dem Gehalt $s + \delta s$ gewonnen werden kann, wird nicht davon abhängen, ob das Gelöste ein Salz, oder eine Säure, oder eine Base ist, oder welche chemische Qualität ihm zukommt; sie wird auch nicht davon abhängen, welchen Aggregatzustand die gelöste Substanz aufserhalb der Lösung in reinem Zustande annimmt, welcher Aggregatzustand ja doch selbst für ein und dieselbe Substanz von Druck und Temperatur abhängig ist. So kann z. B. als gelöstes Salz Salmiak, als gelöste Säure Kohlensäure aufserhalb der Lösung bei gar nicht sehr untereinander und von den gewöhnlichen verschiedenen Temperaturen jeden der drei Aggregatzustände annehmen; Chlorwasserstoffsäure, schweflige Säure, Ammoniak u. A. können wir aufserhalb der Lösung als Flüssigkeiten oder als Gase erhalten. Wir werden (99a):

$$R_w \frac{\vartheta \cdot k}{s} \delta s$$

(Umkehr des Vorzeichens!) also auch für den Werth der äufseren Arbeit ansehen können, wenn in der Lösung eines (absorbirten) Gases die Masseneinheit

§ 75. Der osmotische Druck.

Man denke sich eine Membran, die Wasser durchläßt, nicht aber das Salz; eine „semipermeable“ Membran. Auf deren einer Seite

des Gases von einer Stelle mit dem Gehalte $(s + \delta s)$ zu einer mit s reversibel übergeführt wird, z. B. in einer Gasconcentrationskette. Diese Überführung kann nun aber dem Principe nach auch in einer anderen, bisher noch nicht betrachteten Weise reversibel geschehen, welche Überführungsweise sich auch immer dann thatsächlich ausführen läßt, wenn die Dampfspannung des Gelösten groß ist gegen die des Lösungsmittels. Die Gaslösung von dem Gehalte $(s + \delta s)$ sei in einem Cylinder mit Stempel (wie in Fig. 34 auf S. 310) enthalten. Die Lösung fülle den freien Raum im Cylinder nicht aus, sondern oberhalb derselben sei freies Gas mit dem Drucke \mathfrak{P} , dem (bei der constanten Temperatur ϑ) das spezifische Volumen v entspreche, vorhanden. Der Werth des Gasdruckes \mathfrak{P} über der Lösung ist dann nach Maßgabe des Absorptionscoefficienten des Gases für die Concentration $(s + \delta s)$ gegeben. Durch Hochziehen des Stempels werde die gegenüber der Gesamtmenge kleine Menge δm des Gases der Lösung entzogen und vergast. Dabei wird die äußere Arbeit:

$$\mathfrak{P} \cdot v \cdot \delta m$$

geleistet. Sodann wird von dem freien Gase dicht unter dem Stempel die Menge δm von der übrigen Gasmenge durch eine Scheidewand abgesperrt, und diese Gasmenge δm ausgedehnt bis auf einen geringeren Druck p , welcher geringere Druck derjenige sein soll, bei dem das freie Gas sich im Absorptionsgleichgewicht mit der Lösung von der geringeren Concentration s befinden würde. Das spezifische Volumen des Gases beim Druck p (und der Temperatur ϑ) sei \mathfrak{V} ; dann ist die Arbeit bei der Ausdehnung der Gasmenge δm vom Druck \mathfrak{P} bis zum Druck p , wenn v das variable spezifische Volumen und p den variablen Druck bedeutet:

$$\delta m \cdot \int_v^{\mathfrak{V}} p \, dv$$

Nachdem die Gasmenge δm bis zu dem niedrigeren Druck p ausgedehnt worden ist, kann sie in einem zweiten Cylinder mit Stempel in Berührung gebracht werden mit der Lösung von der Concentration s , und durch Niederdrücken des Stempels in die Lösung hineingetrieben werden. Da das spezifische Volumen des Gases dabei gleich \mathfrak{V} sein sollte, wird dabei die äußere Arbeit geleistet:

$$- p \cdot \mathfrak{V} \cdot \delta m$$

Von diesen drei einzelnen Arbeitsleistungen sind die erste und letzte entgegengesetzt gleich, da bei gegebener Temperatur nach dem BOYLE-MARIOTTE'schen Gesetz:

$$\mathfrak{P} \cdot v = p \cdot \mathfrak{V}$$

ist. Bleibt also insgesamt nur die Arbeitsleistung bei dem zweiten Theilproceß. Setze $p = R \vartheta / v$, so wird die Arbeit:

$$\delta m \cdot R \vartheta \int_v^{\mathfrak{V}} \frac{dv}{v} = \delta m \cdot R \vartheta \log \frac{\mathfrak{V}}{v}$$

befinde sich die Lösung, auf der anderen Seite reines Wasser. Durch Endosmose tritt dann Wasser durch die Membran hinüber

Führe statt der specifischen Volumina \mathfrak{B} und \mathfrak{v} die zugehörigen Dichtigkeiten des freien Gases e und \mathfrak{E} ein, so ist:

$$\frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{v}} = \frac{\mathfrak{E}}{e}$$

Für die Dichtigkeiten $(s + \delta s)$ und s des Gases innerhalb der beiden Lösungen gilt nun nach dem HENRY'schen Gesetz für die Gasabsorption:

$$\frac{s + \delta s}{s} = \frac{\mathfrak{E}}{e}$$

und da nach seiner Definition:

$$\frac{s + \delta s}{s} = \frac{s + \delta s}{s}$$

folgt:

$$\frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{v}} = \frac{s + \delta s}{s}$$

und die Arbeit bei der reversiblen Ueberführung von δm :

$$\delta m \cdot R \vartheta \log \left(\frac{s + \delta s}{s} \right)$$

Für kleine δs , und bezogen auf die Ueberführung der Masseneinheit, wird die Arbeit gleich:

$$R \cdot \vartheta \cdot \frac{\delta s}{s}$$

Dieser Werth gleichgesetzt dem von HELMHOLTZ abgeleiteten:

$$R_{vo} \vartheta \cdot k \frac{\delta s}{s}$$

führt zu:

$$R_{vo} \cdot k = R \tag{102}$$

welcher Werth, in (101) eingesetzt, das von VAN'T HOFF abgeleitete, dem AVOGADRO'schen analoge Gesetz der verdünnten Lösungen ergibt.

R und R_{vo} sind den Moleculargewichten der gelösten Substanz bezw. des Wassers umgekehrt proportional. Bezeichnen wir letztere mit M und M_{vo} , so wird:

$$k = \frac{R}{R_{vo}} = \frac{M_{vo}}{M}$$

oder wenn wir statt des Moleculargewichtes des speciellen Lösungsmittels Wasser dasjenige eines beliebigen M_l einführen wollen:

$$k = \frac{M_l}{M}$$

Bei Einführung dieses Werthes wird das WÜLLNER'sche Gesetz Gl. (93):

$$\frac{p_0 - p_h}{p_h} = \frac{M_l}{M} \cdot \frac{s}{w}$$

entsprechend den Versuchen von RAOULT. Diese Formel liegt der Bestimmung des Moleculargewichtes aus der Dampfdruckerniedrigung zu Grunde, wie sie in

zur Lösung. Die Kraft, mit der die Lösung neues Wasser durch die Membran hindurch anzieht, ist nach (94):

$$-\frac{\partial H}{\partial w} = R_w \cdot \vartheta \cdot \log \left(1 + \frac{k}{h} \right)$$

Bei starker Verdünnung, d. h. kleinem s und mithin großem h kann der log entwickelt und nur das lineare Glied beibehalten werden, so daß für verdünnte Lösungen angenähert:

$$-\frac{\partial H}{\partial w} = R_w \cdot \vartheta \cdot \frac{k}{h}$$

oder bei Benutzung von (88) und (102):

$$-\frac{\partial H}{\partial w} = R \cdot \vartheta \cdot \frac{s}{w} \quad (103)$$

wird, wo R die Gasconstante des vergast gedachten gelösten Salzes wäre.

Der Werth (103) bedeutet die Kraft, mit der die Lösung Wasser anzieht in dem Sinne, daß er die Arbeit angeht, welche nach außen geleistet werden kann, wenn die Masseneinheit Wasser der Lösung neu zugeführt wird. Wird die Menge dw zugeführt, so ist die Arbeit gleich:

$$-\frac{\partial H}{\partial w} dw = R \cdot \vartheta \cdot \frac{s}{w} \cdot dw \quad (103a)$$

Dabei findet eine Volumenvergrößerung δv der Lösung statt, für welche wegen der geringen Concentration sehr nahe gilt:

$$\delta v = \frac{dw}{\mu_w}$$

wo μ_w die Dichtigkeit des Wassers ist.

directer Weise z. B. nach DIETERICI (WIED. ANN. 50, p. 47, 1893; 62, p. 620, 1897; 67, p. 859, 1899 oder nach A. SMITS, Zeitschr. f. physik. Ch. 39, p. 385, 1902) ausgeführt werden kann. Weiter folgt daraus das Gesetz für die Siedepunkterhöhung einer Lösung, von RAOULT gefunden und benutzt zur Moleculargewichtsbestimmung, theoretisch zuerst begründet durch VAN'T HOFF. Die Formel für die Siedepunkterhöhung würde durch Ueberlegungen folgen, die denen des § 76 mutandis mutatis vollkommen analog sind; in den Gleichungen (105) bis (107) würde dann bedeuten:

p den Druck, bei dem ϑ der Siedepunkt reinen Wassers ist;

V das spezifische Volumen des aus der Lösung entweichenden reinen Wasserdampfes;

v das spezifische Volumen überhitzten Wassers bei der Temperatur ϑ ;

L die Verdampfungswärme;

$\delta\vartheta$ die Siedepunkterhöhung.

A. d. H.

Unter Zuhilfenahme einer halbdurchlässigen Membran kann man den Zusatz von Wasser zur Lösung in der folgenden neuen Weise reversibel vor sich gehen lassen und die durch (103) bezw. (103a) angegebene äußere Arbeit gewinnen. Die Lösung sei in einem Glascylinder C (Fig. 35) enthalten, dessen unteres Ende durch jene

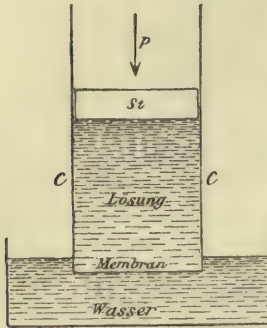


Fig. 35.

Membran abgeschlossen sei gegen reines Wasser. Von der Schwere werde abgesehen. Nach oben hin sei die Lösung abgeschlossen durch einen Stempel St , gegen den von außen ein Druck p ausgeübt werde. Für eine bestimmte Concentration der Lösung kann ein bestimmter Druck p , der seinerseits das Wasser durch die Membran nach außen zu treiben bestrebt ist, der wasseranziehenden Kraft des Salzes das Gleichgewicht halten, so daß die Concentration der Lösung ungeändert bleibt. Vermindere ich p ein wenig, so tritt in Folge der wasser-

anziehenden Kraft der Lösung durch „Osmose“ Wasser in das Innere des Cylinders ein. Dabei wird Arbeit durch Zurückschieben des Druckes p geleistet, welche Arbeit gleich wird $p \delta v$, wo für δv der vorhin abgeleitete Werth zu setzen ist. (Die gleichzeitige Verminderung von p giebt nur einen Beitrag zu $p \delta v$, der von zweiter Ordnung klein wäre.) Durch Druckvermehrung kann die der Lösung hinzugefügte Wassermenge dw wieder aus ihr herausgetrieben werden: der Proceß ist also reversibel und die Arbeit auch durch (103a) gegeben. Es folgt also:

$$p \frac{dw}{\mu_w} = R \cdot \vartheta \cdot \frac{s}{w} \cdot dw$$

oder:

$$p = R \cdot \vartheta \cdot \frac{s \cdot \mu_w}{w}$$

Die Wassermenge w dividirt durch die Dichtigkeit des Wassers μ_w ist das Volumen, in welchem sich gleichzeitig auch noch die Salzmenge s befindet; letztere dividirt durch jenes Volumen, oder $s : (w / \mu_w)$, ist also die Dichtigkeit ϵ des Salzes für sich allein in der Lösung:

$$\frac{s \cdot \mu_w}{w} = \epsilon$$

und es wird also:

$$p = R \cdot \vartheta \cdot \epsilon \tag{104}$$

Dem äußeren Druck p hält in jedem Augenblick ein gleich großer Druck der Lösung gegen den Stempel das Gleichgewicht. Die Gleichung (104) giebt also auch diesen Druck der Lösung an; und in Folge ihrer Analogie mit dem combinirten MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz kann man sich wieder, wie in Anknüpfung an (99 a), die Vorstellung ausbilden, daß der Salzmenge s in der Lösung ein Expansionsvermögen p zukomme. In sehr verdünnten Lösungen hätte dann nach (104) dieses Expansionsbestreben denselben Werth wie der Druck des mit derselben Dichtigkeit s bei derselben Temperatur ϑ gasförmig gedachten Salzes. Dieses fingirte Expansionsbestreben des Salzes hat man, wegen seiner Herleitung aus dem beschriebenen Proceß der Endosmose, mit dem Namen „osmotischer Druck“ bezeichnet.

Den Chemikern¹⁾ lagen die Vorgänge der Osmose näher, als die Kenntniß der anderen Processe, durch die Wasser einer Lösung reversibel zugeführt werden kann, wie die elektrolytischen und die Verdampfung, die wir in § 72 betrachtet haben. Ich habe im Vorhergehenden auseinandergesetzt, wie wir aus letzteren Erscheinungen auf eine Anziehung zwischen den aufgelösten Stoffen und dem auflösenden Wasser zu schließen haben. Von dem „osmotischen Druck“ nehmen aber manche Chemiker an, daß er nicht nur eine Fiction sei, welche die Arbeitswerthe richtig berechnen läßt, sondern daß er als thatsächliches Expansionsbestreben das Salz in dem Wasser zu vertheilen suche. Die Annahme eines solchen Expansionsdruckes stimmt aber nicht recht überein mit der Grunderfahrung, daß die Anwesenheit des Salzes in der Flüssigkeit eine Kraft hervorruft, die das Wasser von der Verdampfung zurückhält. Man müßte ihn dann schon betrachten als eine Art von Druck, der nicht auf die Innenseite der Oberfläche der Flüssigkeit und in den oberflächlichen Schichten wirkt, sondern nur innerhalb der Flüssigkeit von einem Salztheilchen auf das andere. Aber unter diesem Begriff des osmotischen Druckes hat sich seine Theorie nun einmal bei den Chemikern entwickelt.

Ferner ist noch zu bemerken, daß nur für sehr verdünnte Lösungen der „osmotische Druck“ der Chemiker den Gasgesetzen folgt, während diese für seine Fingirung grundlegende Analogie bei concentrirteren Lösungen, die in Wirklichkeit die wichtigeren sind, nicht

¹⁾ Die folgenden kritischen Bemerkungen sind fast wörtlich dem Stenogramm der Vorlesung vom Sommersemester 1893 entnommen. A. d. H.

erfüllt ist. Von dieser Beschränkung sind die aus dem Werthe der freien Energie, aus der Function H gezogenen Schlussfolgerungen, wie ich sie Ihnen gegeben habe, frei;¹⁾ sie hat eine viel bestimmtere und allgemeinere Bedeutung als der osmotische Druck, wie er von den Chemikern definirt ist. In den beschränkteren Fällen, in denen die Chemiker die Arbeitsleistungen auch aus dem „osmotischen Druck“ richtig berechnen können, kann man stets im Wesentlichen specielle Anwendungen der freien Energie H in etwas veränderter Gestalt wiedererkennen.

§ 76. Gefrierpunkt von Lösungen.

Wird einer Lösung bei ihrem Gefrierpunkt, der, wie wir als Consequenz unserer Ueberlegungen finden werden, niedriger als der des Lösungsmittels ist, Wärme entzogen, so friert reines H_2O aus; es findet also ebenfalls Trennung von H_2O und Lösung statt. Aber das Wasser wird nicht in flüssigem, sondern in festem Zustande abgeschieden, und dadurch wird die Arbeitsleistung eine andere.

Friert Eis aus einer Lösung bei deren erniedrigtem Gefrierpunkt ϑ aus, so können beide, bei Unterbrechung der Wärmeentziehung, in ungeänderten Mengen nebeneinander existiren. Daraus folgt, dafs beide gleiche freie Energie pro Masseneinheit haben müssen, da sonst in dem sich selbst überlassenen Gemisch derjenige Procefs, Gefrieren oder Schmelzen, eintreten müfste, der mit Abnahme der freien Energie verbunden wäre. Durch Druck kann aber das gebildete Eis bei ungeänderter Temperatur ϑ zum Schmelzen gebracht werden; und zwar mufs der Druck p derjenige, oder unendlich wenig gröfser als derjenige sein, für welchen die Temperatur ϑ der Gefrier- oder Schmelzpunkt reinen Wassers ist. Dabei tritt Verkleinerung des Volumens ein; für die Masseneinheit vom specifischen Volumen V des Eises bis zu demjenigen (kleineren) v des Wassers. Die von ausen zu leistende Arbeit ist also gleich $p(V - v)$. Vernachlässigt werden kann die Arbeit bei der Compression des Eises vom gewöhnlichen Normaldruck bis zum Druck p . Nachdem nun das Eis zum Schmelzen gebracht worden ist, kann der Druck wieder aufgehoben werden, und das Wasser dann im überkälтетen Zustande bei der Temperatur ϑ existiren. Auch die positive Arbeitsleistung des bei dieser Druckbefreiung sich ausdehnen-

¹⁾ Das trifft nur zu, insoweit nicht das v. BABO-WÜLLNER'sche Gesetz angewandt worden ist, welches schon die Voraussetzung sehr geringer Concentrationen einschliesst.

den Wassers ist verschwindend klein gegenüber der Hauptarbeit $p(V - v)$. Indem allein diese äußere Arbeit pro Masseneinheit zu leisten war, habe ich nun also bei der Temperatur ϑ , als dem Gefrierpunkt, überkühltes Wasser von der Lösung abgetrennt, und zwar reversibel und isotherm. Dazu ist andererseits nach (94) die Arbeit:

$$-\frac{\partial H}{\partial w} = R_w \cdot \vartheta \cdot \log \left(1 + \frac{k}{h} \right)$$

erforderlich. Also haben wir das Resultat:

$$p(V - v) = R_w \cdot \vartheta \cdot \log \left(1 + \frac{k}{h} \right) \quad (105)$$

Für die Concentration Null ist $h = \frac{w}{s} = \infty$ und $p = 0$ zu nehmen; d. h. ϑ ist dann der Gefrierpunkt des reinen Wassers beim Druck Null,¹⁾ welches ϑ wir ϑ_0 nennen wollen. Für die Druckerhöhung, bei welcher ϑ einen kleineren Wert annimmt, gilt nach Gleichung (63):

$$\frac{dp}{d\vartheta} (v_1 - v_0) = J \cdot \frac{L}{\vartheta}$$

wo v_1 das spezifische Volumen des Wassers, v_0 dasjenige des Eises ist, so daß also in unserer jetzigen Bezeichnung:

$$-\frac{dp}{d\vartheta} \cdot (V - v) = J \cdot \frac{L}{\vartheta}$$

Da $p = 0$ für $\vartheta = \vartheta_0$, und da ϑ nur wenig von ϑ_0 sich entfernt, wird:

$$p = \frac{dp}{d\vartheta} \cdot (\vartheta - \vartheta_0)$$

oder wenn wir $(\vartheta - \vartheta_0)$, d. h. die Gefrierpunktserniedrigung = $-\delta\vartheta$ setzen, so ist:

$$p = -\frac{dp}{d\vartheta} \cdot \delta\vartheta$$

$$p(V - v) = J \cdot L \cdot \frac{\delta\vartheta}{\vartheta}$$

und schließlic aus (105):

$$J \cdot L \cdot \frac{\delta\vartheta}{\vartheta} = R_w \cdot \vartheta \cdot \log \left(1 + \frac{k}{h} \right) \quad (106)$$

Da alle in dieser Gleichung vorkommenden Größen wesentlich positiv sind und nur von $\delta\vartheta$ dies im Voraus nicht feststeht, folgt

¹ Vergl. die Anmerkung auf S. 329.

dies aber auch für letzteres, d. h. es findet immer eine Erniedrigung des Gefrierpunktes durch Zusatz einer gelösten Substanz zu reinem Wasser statt.¹⁾ Für kleine Concentrationen, also große Werthe von h , vereinfacht sich (106), das für beliebige Concentration die Gefrierpunktserniedrigung angiebt²⁾, zu:

$$J.L.\delta\vartheta = R_w \vartheta^2 \cdot \frac{k}{h}$$

und bei Benutzung von (88) und (102) wird:

$$J.L.\delta\vartheta = R.\vartheta^2 \cdot \frac{s}{w} \quad (107)$$

Da R dem Moleculargewichte der gelösten Substanz umgekehrt proportional ist, spricht sich hierin das Gesetz aus, daß für ein bestimmtes Lösungsmittel (also demselben Werthe von L) bei gleicher Concentration s/w die Gefrierpunktserniedrigungen durch verschiedene gelöste Substanzen ihren Moleculargewichten umgekehrt proportional sind. Hierauf beruht die Bestimmung des Moleculargewichtes aus dem Gefrierpunkt von Lösungen.³⁾

Die Versuche ergeben für viele verdünnte Lösungen größere Werthe der Gefrierpunktserniedrigung als aus (107) zu erwarten. Das Moleculargewicht M ergibt sich dann kleiner, als sein aus anderen Gründen anzunehmender Werth. Dies ist besonders für die Lösungen von Elektrolyten der Fall. Die Chemiker haben deshalb in verdünnten Lösungen eine Dissociation (Ionisation) der Molekeln angenommen, und berechnen den Grad dieser Dissociation in Ionen aus den Abweichungen von dem durch (107) ausgesprochenen

¹⁾ Mit anderen Werthen der Constanten gilt die Gleichung (106) allgemein; auch wenn für das betreffende Lösungsmittel $V < v$, d. h. beim Schmelzen Ausdehnung stattfindet; um die ausgefrorene feste Substanz zum Schmelzen zu bringen, muß dann Zug (negative Werthe von p) angewandt werden, so daß die Arbeit $p(V - v)$ auch dann positiven Werth behält. A. d. H.

²⁾ Vergl. die Anmerkung auf S. 326.

³⁾ Literatur siehe KOHLRAUSCH, Lehrbuch p. 166 ff. Wird für R sein Werth aus der Anmerkung auf Seite 196 eingesetzt:

$$R = \frac{848,5}{M} \cdot g$$

und $J = 425 \text{ kg m} \cdot g$, so folgt aus (107):

$$M.L.\delta\vartheta = 1,99 \cdot \vartheta^2 \cdot \frac{s}{w}$$

Dieselbe Gleichung gilt auch mit sinnentsprechender Bedeutung von L , ϑ und $\delta\vartheta$ für die Siedepunkterhöhung einer verdünnten Lösung; siehe die Anmerkung am Schluß von § 74 Seite 323. A. d. H.

Gesetze, so daß dieses dann bei der Annahme einer durch Dissociation erhöhten Zahl von Molekeln doch wieder erfüllt ist. Bei größeren Concentrationen können die Abweichungen aber auch davon herrühren, daß statt (107) die aus dem Ausdruck für die freie Energie H folgende, allgemeiner gültige Beziehung (106) zu setzen wäre (für deren rechte Seite aber auch diejenige von Gleichung (92), nicht diejenige von Gleichung (94); vergl. die Anmerkung am Schluss dieses Paragraphen).

Wie zu Anfang dieses Paragraphen bemerkt, müssen Eis und Lösung bei ihrem Gefrierpunkt neben einander existirend gleiche freie Energie haben, während überkühltes reines Wasser von derselben Temperatur eine größere freie Energie hat als Eis, da es durch Zufuhr der äußeren Arbeit $p(V - v)$ aus jenem erzeugt wird. Beim normalen, durch Druck nicht erniedrigten Gefrierpunkt reinen Wassers ist das mit dem Eis gleich temperirte Wasser nicht unterkühlt; das reine Lösungsmittel in flüssigem und festem Zustande, nicht unter Druck¹⁾ stehend, also beim normalen Erstarrungspunkte, haben mithin gleiche freie Energie.

Eis von einer unterhalb des normalen Gefrierpunktes liegenden Temperatur kann außer durch Herabsetzung seines Schmelzpunktes unter Anwendung des Druckes p , auch in einer Weise reversibel in überkühltes Wasser übergeführt werden, die derjenigen entspricht, welche in § 72 gedacht wurde, um einer Salzlösung Wasserdampf zu entziehen und nachher als reines Wasser zu condensiren. Wird die Dampfspannung über Eis von der Temperatur ϑ mit p_e (analog p_h in § 72) bezeichnet, diejenige über dem überkühlten Wasser von derselben Temperatur wie damals mit p_0 , so kann aus denselben Processen die (92) analoge Gleichung für die Arbeit der Ueberführung der Masseneinheit aus dem festen in den überkühlt-flüssigen Zustand abgeleitet werden:

$$- \frac{\partial H}{\partial w} = R_w \cdot \vartheta \cdot \log \left(\frac{p_0}{p_e} \right)$$

Für die Ueberführung aus der Salzlösung in denselben Zustand

¹⁾ Genauer: unter dem bei dieser Temperatur für Wasser und Eis gleichen Dampfdruck stehend, einem Druck, der allerdings nur sehr klein ist. Da 0° C der Schmelzpunkt bei 1 Atm. Druck ist, liegt die Temperatur des Schmelzpunktes allein unter jenem kleinen gemeinsamen Dampfdruck nach den auf S. 233 und 234 entwickelten Schlußfolgerungen von JAMES THOMSON um noch nicht 0,01° höher als 0° C.

würde (92) selbst gelten. Da nun das Eis und die Salzlösung von derselben Temperatur gleiche Werthe der freien Energie haben, muß die bei reversibler Ueberführung in denselben Endzustand geleistete Arbeit denselben Werth haben, woraus $p_e = p_h$ folgt. Das heißt: aus der Gleichheit der freien Energie folgt auch die Gleichheit der Dampfspannungen über Salzlösung und über Eis von derselben Temperatur, ein Schluss, der nicht nur für diesen Fall, sondern ganz allgemein gilt.¹⁾

§ 77. Ueber Sättigung; über Lösungs- und Verdünnungswärme.

Man kann als allgemeines Princip aussprechen, daß Körper, zwischen denen Umsetzungen möglich wären, in denjenigen Zuständen gleiche Werthe der freien Energie haben müssen, in welchen sie ohne Uebergang neben einander existiren können: vorausgesetzt, daß äußere Arbeitsleistung ausgeschlossen ist, also entweder die Umsetzungen ohne Volumänderung geschehen, oder aber der äußere Druck verschwindend klein ist. Hieraus folgt, daß eine gesättigte Lösung und das feste Salz gleiche H -Werthe haben müssen; denn sonst müßte entweder Lösung oder Krystallisation stattfinden. Ein Salz kann nun vielfach in mehreren allotropen Formen von verschiedener Krystallstructur vorkommen; solchen werden verschiedene Werthe der freien Energie zukommen, um so kleinere, je stabiler die Modification ist. Daraus folgt, daß dann auch die mit verschiedenen Modificationen in Berührung stehenden gesättigten Lösungen verschiedene H -Werthe haben müssen, oder die Sättigungslöslichkeit ist bei allotropen Formen desselben Salzes verschieden.²⁾

¹⁾ Die Gleichung (106) würde, unter Benutzung von Gleichung (92) statt (94) lauten:

$$J \cdot L \cdot \frac{\delta \vartheta}{\vartheta} = R_w \cdot \vartheta \cdot \log \left(\frac{p_0}{p_h} \right)$$

und wegen $p_h = p_e$ folgt also für niedrigere Dampfspannung p_e über Eis im Vergleich zu derjenigen p_0 über gleichtemperirtem überkühltem Wasser:

$$\log \left(\frac{p_0}{p_e} \right) = \frac{J \cdot L}{R_w} \cdot \frac{\delta \vartheta}{\vartheta^2}$$

Vergl. auch ROBERT v. HELMHOLTZ, Die Aenderung des Gefrierpunktes, berechnet aus der Dampfspannung des Eises, Wied. Ann. d. Physik 30, p. 401, 1887.

A. d. H.

²⁾ Und zwar muß der weniger stabilen Form, die sich „von selbst“ in die stabilere umwandeln kann, die größere Löslichkeit zukommen, so daß diese Umwandlung unter Vermittlung einer Lösung vor sich gehen kann, die in

Während festes Salz und gesättigte Lösung gleiche Werthe der freien Energie haben, ist die gesammte innere Energie U pro Masseneinheit um den Betrag der Lösungswärme verschieden.

Auch bei reversibler Lösung eines Salzes kann Wärme entwickelt werden. Von der Aenderung der Gesamtenergie $U = H + \vartheta \cdot S$ kommt bei reversiblen Processen die Abnahme der freien Energie H als äußere Arbeitsleistung zum Vorschein, als Wärmeentwicklung dagegen nur diejenige der gebundenen Energie $\vartheta \cdot S$; allgemein wird bei reversiblen isothermen Processen eine Wärmemenge entwickelt $= -\vartheta \cdot dS$. Es gehe nun eine Menge ds eines Salzes reversibel und isotherm in Lösung; dann ist:

$$\vartheta dS = \vartheta \frac{\partial S}{\partial s} ds \quad \text{oder da nach (79a)} \quad S = -\frac{\partial H}{\partial \vartheta}$$

$$\vartheta \frac{\partial S}{\partial s} = -\vartheta \frac{\partial^2 H}{\partial \vartheta \partial s}$$

Für $\frac{\partial H}{\partial s}$ sein Werth nach (98) eingesetzt, wird:

$$\vartheta \frac{\partial S}{\partial s} = -\vartheta \frac{\partial^2 H}{\partial \vartheta \partial s} = \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} [R_w \cdot \vartheta \{k \log(h+k) - k\}] + \vartheta \cdot \frac{\partial G(\vartheta)}{\partial \vartheta}$$

oder unter abermaliger Benutzung von (98):

$$= -\frac{\partial H}{\partial s} - \vartheta \frac{\partial^2 H}{\partial s \partial k} \cdot \frac{\partial k}{\partial \vartheta} - G(\vartheta) + \vartheta \frac{\partial G(\vartheta)}{\partial \vartheta}$$

Dieser Ausdruck, negativ genommen, würde die Wärmetönung ergeben, wenn die Salzmenge $ds = 1$ reversibel neu in Lösung geht.¹⁾

Wenn die Lösung eines festen Salzes irreversibel geschieht, wird die ganze Lösungswärme, wie man sie für gewöhnlich im Sinne hat, producirt. Sie ist gegeben durch die Abnahme der Gesamtenergie U . Für isothermen Verlauf wird daher wieder bezogen auf die Salzmenge $ds = 1$ die Lösungswärme gleich dem negativen Werth von:

$$\frac{\partial U}{\partial s} = \frac{\partial(H + \vartheta \cdot S)}{\partial s} = \frac{\partial H}{\partial s} + \vartheta \frac{\partial S}{\partial s} = \frac{\partial H}{\partial s} - \vartheta \cdot \frac{\partial^2 H}{\partial \vartheta \cdot \partial s}$$

und nach Einsetzen des in der letztvorhergehenden Gleichung ge-

Bezug auf die weniger stabile Form ungesättigt, in Bezug auf die stabilere Form jedoch übersättigt ist. Vergl. hierüber und über weitere daran zu knüpfende Schlüsse: KARL SCHAUM, Die Arten der Isomerie, Marburg 1897, p. 25; Lieb. Annalen 300, p. 212, 1898. A. d. H.

¹⁾ Diese Wärmetönung würde z. B. als secundäre Wärmeentwicklung in Concentrationsketten in Betracht kommen. A. d. H.

fundenen Werthes für $-\vartheta \cdot \frac{\partial^2 H}{\partial \vartheta \cdot \partial s}$ also gleich dem negativen Werth von:

$$\frac{\partial U}{\partial s} = -\vartheta \frac{\partial^2 H}{\partial s \partial k} \cdot \frac{\partial k}{\partial \vartheta} - G(\vartheta) + \vartheta \cdot \frac{\partial G}{\partial \vartheta}$$

Die Lösungswärme $\left(-\frac{\partial U}{\partial s}\right)$ hat also einen von der Concentration (s) unabhängigen Antheil $\left[G(\vartheta) - \vartheta \frac{\partial G}{\partial \vartheta}\right]$, welcher Antheil nur Temperaturfunction ist. Dies wäre als Lösungswärme im engeren Sinne anzusehen; der hinzukommende Theil $\vartheta \frac{\partial^2 H}{\partial s \partial k} \cdot \frac{\partial k}{\partial \vartheta}$, der von der Concentration abhängt, wäre die Wärme, die nach Verflüssigung des festen Salzes durch Verdünnung auf den gerade vorhandenen Concentrationsgrad erzeugt wird. Wenn wir es immer nur mit sehr verdünnten Lösungen zu thun hätten, so daß das WÜLLNER'sche Gesetz nahezu gültig ist, so wird die in ihm durch Gleichung (93) eingeführte Constante k von ϑ unabhängig und der auf die Verdünnung entfallende Antheil der Lösungswärme würde verschwinden. Dann muß aber auch der andere Theil als die Lösungswärme bei Lösung zu einer sehr verdünnten Lösung betrachtet werden.

Statt nach der Wärmetönung beim Zusatz einer Salzmenge $ds = 1$ zu einer Lösung kann man auch nach der Verdünnungswärme beim Zusatz der Wassermenge dw fragen. Und zwar würde die entwickelte Wärmemenge bei reversiblen, isothermem Wasserzusatz wiederum nur gleich sein $(-\vartheta ds)$, wo:

$$\vartheta ds = \vartheta \frac{\partial S}{\partial w} \cdot dw = -\vartheta \frac{\partial^2 H}{\partial \vartheta \partial w} \cdot dw$$

Für $\frac{\partial H}{\partial w}$ sein Werth nach (92) eingesetzt, wird:

$$\begin{aligned} \vartheta \frac{\partial S}{\partial w} &= \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left[R_w \cdot \vartheta \cdot \log \left(\frac{p_0}{p_h} \right) \right] \\ &= R_w \vartheta^2 \frac{\partial}{\partial \vartheta} \log \left(\frac{p_0}{p_h} \right) + R_w \cdot \vartheta \cdot \log \left(\frac{p_0}{p_h} \right) \end{aligned}$$

Zu diesem negativ zu nehmenden Werth als Wärmetönung bei reversiblen Zusatz der Wassermenge $dw = 1$ ¹⁾ tritt bei irreversiblen noch das Aequivalent der Abnahme der freien Energie hinzu, welche durch (92) gegeben ist. Dieser Werth zu dem negativ genommenen obigen addirt, giebt also die Verdünnungswärme (im gewöhnlichen Sinne) bei irreversiblen Zusatz der Wassermenge $dw = 1$:

¹⁾ Sie würde in Diffusionsketten Salzlösung/Wasser sich als secundäre Wärme geltend machen. A. d. H.

$$- R_w \vartheta^2 \frac{\partial}{\partial \vartheta} \log \left(\frac{p_0}{p_h} \right)$$

„Diese Gleichung, welche die Verdünnungswärme aus den Temperaturänderungen der Dampfspannungen zu berechnen erlaubt, oder letztere aus ersterer“, ist zuerst in anderer Weise abgeleitet worden von KIRCHHOFF. [Pogg. Ann. Bd. 103 p. 200 1858; Wissensch. Abh. p. 476, Gleichung 23. Dort ist das calorische Aequivalent der Verdünnungswärme angegeben, indem durch das mechanische Wärmeäquivalent (bei KIRCHHOFF k) dividirt ist. Die HELMHOLTZ'sche Ableitung findet sich in den Berl. Sitz.-Ber. 27. VII. 1882; Wissensch. Abh. II. p. 987. Die dort untergelaufenen Irrthümer in den Vorzeichen sind im Vorstehenden vermieden. Ueber den augenblicklichen Stand der experimentellen Bestätigung siehe JÜTTNER, Zeitschr. f. physik. Chem. 38, p. 76, 1901.]

§ 78. Einfluss der Capillarität auf die Verdampfung.

Bisher haben wir von der Dampfspannung über einer Flüssigkeit gesprochen, als ob dieselbe nur durch die chemische Beschaffenheit und die Temperatur bedingt sei, während auch die Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche von Einfluss auf sie ist, wie wir im Folgenden erkennen werden.

Es sei T die Constante der Capillarspannung, so definirt, daß $T d\omega$ die potentielle Energie der Capillarkräfte für das Flächenelement $d\omega$ der gespannten Oberflächenhaut ist.¹⁾ Die potentielle Energie, repräsentirt durch die Capillarspannung eines kugelförmigen Tropfens vom Radius r , ist alsdann:

$$A = T \cdot 4\pi r^2$$

Durch Condensation von Dampf auf diesem Tropfen wachse sein Radius um dr ; dann nimmt auch A zu, das heißt, es wird von außen Arbeit gegen die Capillarkräfte geleistet, deren Betrag gleich ist dem Zuwachs der potentiellen Energie der letzteren, also gleich:

$$dA = 8\pi r \cdot T \cdot dr$$

Dabei nimmt das Volumen des Tropfens zu um $4\pi r^2 dr$; seine Masse also um $dw = 4\pi r^2 dr \cdot \mu$, wenn μ die Dichtigkeit der Flüssigkeit ist. Also wird:

$$dA = \frac{2T}{r\mu} \cdot dw$$

¹⁾ GAUSS'sches Princip der Capillartheorie, vergl. KIRCHHOFF, Vorlesungen Bd. I, 13. Vorl., § 1.

Diese von außen zu leistende Arbeit ist gleich Null, wenn $r = \infty$ ist, das heisst, wenn die Condensation an einer ebenen Flüssigkeitsoberfläche geschieht. Wird also die Wassermenge dw einem Tropfen vom Radius r durch Verdampfung entzogen, und einer ebenen Oberfläche derselben Flüssigkeit zugeführt, so kann dabei die äufsere Arbeit dA gewonnen werden, oder die freie Energie der Masseneinheit ist in jenem Tropfen um $\left(\frac{2T}{r\mu}\right)$ gröfser als in einer Flüssigkeitsmenge mit ungekrümmter Oberfläche.

Hieraus folgt nun weiter in ähnlicher Weise wie am Schlufs von § 76, dafs über dem Tropfen die Dampfspannung p_r gröfser sein mufs als diejenige p_∞ über einer ebenen Fläche. Denn analog wie nach den Ableitungen von § 72 durch Verdampfung der Wassermenge $dw = 1$ aus reinem Wasser und Condensation in Salzlösung hinein die äufsere Arbeit:

$$-\frac{\partial H}{\partial w} = R_w \cdot \vartheta \cdot \log \frac{p_0}{p_h}$$

gewinnbar war, so wäre jetzt durch Verdampfung aus dem Tropfen und Niederschlag an ebener Oberfläche die äufsere Arbeit:

$$R_w \vartheta \log \left(\frac{p_r}{p_\infty}\right)$$

zu gewinnen. Da wir von dieser erkannten, dafs sie positiv ist, folgt $p_r > p_\infty$.

Durch Gleichsetzung mit dem vorhin gefundenen Ausdruck für dA/dw folgt:

$$R_w \vartheta \log \left(\frac{p_r}{p_\infty}\right) = \frac{2T}{r\mu}$$

In der Annahme, dafs p_r und p_∞ nicht allzu sehr von einander verschieden sind, können wir schreiben:

$$\log \frac{p_r}{p_\infty} = \log \left(1 + \frac{p_r - p_\infty}{p_\infty}\right) = \frac{p_r - p_\infty}{p_\infty}$$

und es wird:

$$R_w \vartheta \cdot \frac{p_r - p_\infty}{p_\infty} = \frac{2T}{r\mu}$$

Nennen wir das spezifische Volumen des über ebener Oberfläche gesättigten Dampfes v , seine Dichtigkeit σ , so ist:

$$p_\infty \cdot v = R_w \cdot \vartheta$$

$$\frac{R_w \cdot \vartheta}{p_\infty} = v = \frac{1}{\sigma}$$

und mithin:

$$p_r - p_\infty = \frac{2T\sigma}{r\mu}$$

Zu demselben Resultat gelangt Sir W. THOMSON durch folgende Betrachtung, der wir die Ableitung des Werthes der capillaren Steighöhe in einem Rohre vorauf schicken müssen. Wie zu Anfang dieses Paragraphen abgeleitet, wäre:

$$A = 4\pi r^2 T$$

die potentielle Energie der Oberflächenspannung für eine Flüssigkeitskugel vom Radius r . Daraus folgt durch partielle Differentiation nach r der Werth der radialen Kraft, welche als Druck auf die ganze Oberfläche der Kugel wirkt:

$$-\frac{\partial A}{\partial r} = -8\pi r T$$

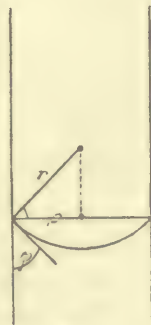
wo das negative Zeichen der rechten Seite die Bedeutung eines nach abnehmenden Werthen von r hin gerichteten Druckes hat. Vorstehendes ist dessen Werth für die ganze Kugeloberfläche; für die Flächeneinheit wird der capillare Oberflächendruck also:

$$\frac{8\pi r T}{4\pi r^2} = \frac{2T}{r}$$

immer nach den abnehmenden r zu gerichtet. Dieser Werth des Druckes pro Flächeneinheit überträgt sich in das Innere der Flüssigkeit.

Wir betrachten nun eine in Flüssigkeit mit ebener Oberfläche stehende capillare Röhre, deren cylindrisches Lumen den Radius r haben soll. Im Falle einer benetzenden Flüssigkeit sei dann der capillare Meniskus eine nach oben concave Halbkugelfläche¹⁾ vom

¹⁾ HELMHOLTZ hat den QUINCKE'schen Randwinkel, d. h. den Winkel von Meniskus-Meridian gegen Wand an der Berührungsstelle, gleich Null gesetzt. Will man dies vermeiden, so muß man unterscheiden den Radius r der Meniskusoberfläche (Fig. 36), und denjenigen ϱ des Rohrlumens. Der nach oben gerichtete Zug pro Flächeneinheit bleibt $2T/r$; der Querschnitt des Rohres aber wird $\varrho^2\pi$; also der insgesamt nach oben gerichtete Zug wird $\frac{2T}{r} \cdot \varrho^2\pi$, und wegen $r \cos \varphi = \varrho$ wird er gleich $2T \cos \varphi \cdot \varrho\pi$ und die Steighöhe nach obiger Ableitung $h = \frac{2T \cos \varphi}{\varrho\mu g}$ oder ebenfalls $= \frac{2T}{r\mu g}$.



A. d. H.

Fig. 36.

Radius r ; die Capillarspannung ergibt daher einen nach oben gerichteten Zug, der für den Querschnitt $r^2 \pi$ des Rohres den Werth:

$$\frac{2T}{r} \cdot r^2 \pi = 2Tr\pi$$

erhält. Dieser Zug vermag dem Gewichte der capillar gehobenen Flüssigkeitssäule das Gleichgewicht zu halten, deren Höhe h (vom Meniskus im Rohre bis zur äußeren ebenen Fläche gerechnet) und deren Dichtigkeit μ sei. Ist noch g die Schwerebeschleunigung, so folgt daher:

$$2Tr\pi = r^2 \pi \cdot h \cdot \mu \cdot g$$

oder:

$$h = \frac{2T}{r\mu g}$$

Sir WILLIAM THOMSON macht nun folgende Ueberlegung. Wenn der capillare Meniskus durch Vermittlung von gesättigtem Dampf im oberen Theile der Röhre und ebensolchem, der sich außen um die Röhre herum befindet, mit der umgebenden ebenen Flüssigkeitsoberfläche in Communication steht, muß für den Fall des Gleichgewichtes der Druck des Dampfes über dem concaven Meniskus gleich der Sättigungsspannung p_{-r} über letzterem und der Druck über der ebenen Außenfläche gleich der Sättigungsspannung p_{∞} über dieser sein. Jene beiden Drucke sind verschieden um das Gewicht der Dampfsäule von der Höhe h , dem Querschnitt 1 und der Dichtigkeit σ des Dampfes; also um $h \cdot \sigma \cdot g$; und es folgt also:

$$p_{\infty} - p_{-r} = h \cdot \sigma \cdot g$$

Wird für h sein vorhin abgeleiteter Werth eingesetzt, so kommt:

$$p_{\infty} - p_{-r} = \frac{2T\sigma}{r\mu}$$

Schreiben wir dies Resultat in der Form:

$$p_{-r} - p_{\infty} = -\frac{2T\sigma}{r\mu}$$

so ist ersichtlich, daß es nichts anderes ist, als die früher für convexe Oberflächen abgeleitete Gleichung, angewandt auf eine concave; man kann sie beide in der Form:

$$p_r - p_{\infty} = \frac{2T\sigma}{r\mu}$$

zusammenfassen mit dem Hinzufügen, daß r für convexe Oberflächen positiv, für concave negativ zu rechnen ist.

Daraus, daß die Dampfspannung über Tropfen größer ist, und zwar um so größer, je kleiner der Tropfenradius, folgt verstärktes Verdampfungsbestreben feiner Tröpfchen in Luft, die für ebene Wasserflächen gesättigt, oder gar übersättigt wäre. Daher bilden sich feinste Nebeltröpfchen in staubfreier feuchter Luft außerordentlich schwer. Vorhandensein von festen Staubtheilchen erleichtert die Nebelbildung sehr wesentlich;¹⁾ sie bilden Oberflächen, an denen sich das Wasser condensiren kann in Schichten von viel geringerer Krümmung und daher auch geringerer Neigung zum Verdampfen, als sie den Tröpfchen von unendlich kleinem Radius ohne festen Staubkern eigen wäre.

Mit diesen Verhältnissen hängt ferner auch die ungewöhnlich gute Cohäsion möglichst gasfreien Wassers zusammen. Aus dem in einem Gefäße enthaltenen Wasser habe sich absorbirtes Gas in Form von Bläschen im Innern oder an den Wänden abgeschieden; bei Verminderung des äußeren Druckes vergrößern sich dann die abgeschiedenen Gasblasen und zerstören die Cohäsion des Wassers. Sind dagegen solche Gasbläschen nicht vorhanden, so müßten zum Zerreißen des flüssigen Wassers bei negativem Druck sich zunächst kleinste Wasserdampfbläschen im Innern des Wassers bilden. Die Wasserwände dieser Bläschen hätten einen sehr kleinen negativen Krümmungsradius; einem solchen würde eine ungemein geringe (theoretisch nach der Formel sogar eventuell negative) Dampfspannung entsprechen, so daß das Verdampfen des Wassers in solche kleinste Hohlräume hinein unmöglich wird. In der That ist die Cohäsion gasfreien Wassers sehr groß. [Siehe hierzu HELMHOLTZ, Verh. d. Berl. Physik. Gesellsch., Sitz. vom 4. Febr. 1887; p. 16; Wissensch. Abh. III. p. 264.]

Hiermit hängt auch zusammen die in § 71 erwähnte Schwierigkeit der Bildung der ersten Bläschen bei der Elektrolyse und der Siedeverzug luftfreier Flüssigkeiten.

¹⁾ Nachgewiesen durch Versuche von COULIER und MASCART, Journ. d. pharm. et chim. (4) 22, p. 165, 1875; AITKEN, Trans. Roy. Soc. Edinb. 30, p. 337, 1881; J. KIESSLING, naturw. Ver. Hamburg 8, p. 1, 1884; Meteorol. Ztschr. 1, p. 120, 1884. ROBERT v. HELMHOLTZ, Wied. Ann. 27, p. 527, 1886. — Außer Staub können auch Ionen die Condensation begünstigen, siehe Wied. Ann. 32, p. 1, 1887; 40, p. 161, 1890; Naturw. Rdsch. 16, p. 621, 1901.

Dritter Theil.

Theorieen der molecularen Wärmebewegung.

Erster Abschnitt.

Die Wärmebewegung betrachtet als cyklische Bewegung.

Erstes Kapitel.

Recapitulation und Erweiterung von Principien der Mechanik.

§ 79. Ableitung des Hamilton'schen Principis für ein System, auf das äußere Kräfte wirken.

Zunächst soll gezeigt werden, daß die besondere Eigenthümlichkeit der Wärmeenergie, nämlich die beschränkte Verwandelbarkeit (§ 59) ihre Analogie findet in dem allgemeinen Verhalten solcher mechanischer Systeme, in denen eine innere Bewegung vorkommt, die dauernd vor sich geht, und die zwar beeinflusst werden kann, aber nicht nothwendig in allen Fällen beeinflusst werden muß durch von außen hinzutretende und langsam verlaufende Aenderung in der Gesamtgestaltung des Systems. Eine solche innere Bewegung ist z. B. vorhanden bei einem rotirenden Kreisel, und es ist aus den Experimentalvorlesungen bekannt, daß ein solcher in der That in vielen Beziehungen gewisse Abweichungen seines mechanischen Verhaltens zeigt, die bei nicht erkannter Rotation sehr räthselhaft erscheinen würden. Die Wärmebewegung der Molekeln eines Körpers ist auch eine solche fortlaufende innere Bewegung, und wir werden sehen, daß die Besonderheiten der Wärmebewegung von ganz derselben Art sind wie bei den mechanischen Systemen mit inneren nur beschränkt zugänglichen Bewegungen. Um dies zu erkennen, wollen wir zuvor kurz einige Gleichungen der Mechanik recapituliren.

Wir nehmen ein System von Massenpunkten an. Die Masse des a ten Punktes sei m_a , seine Coordinaten x_a, y_a, z_a . Die Kräfte, die auf die Systempunkte wirken, sollen zum Theil ein Potential haben, d. h. es sollen „conservative“ Kräfte sein, die dargestellt werden können als die (negativen) partiellen Differentialquotienten $-\frac{\partial \Phi}{\partial x_a}$ u. s. w. einer Function Φ der Coordinaten, welche Function die potentielle Energie dieser inneren Systemkräfte ausdrückt. Daneben sollen aber auch noch äufsere Kräfte $X_a \dots$ wirken, die kein Potential haben, sondern etwa von der Zeit abhängig sind; auf ihre Natur werden wir später näher eingehen. Die NEWTON'schen Bewegungsgleichungen des Systems sind dann:¹⁾

$$m_a \frac{d^2 x_a}{dt^2} = X_a - \frac{\partial \Phi}{\partial x_a} \quad (1)$$

wo die entsprechenden Gleichungen für alle Coordinaten aller Punkte zu bilden sind. Das ganze System dieser Gleichungen können wir zusammenfassen, indem wir sie alle addiren, nachdem wir jede einzelne mit der „virtuellen Verrückung“ δx_a des a ten Punktes in der x -Richtung multiplicirt haben, d. h. mit einer gedachten sehr kleinen Verrückung, die vollkommen beliebig sein kann, wenn sie nur mit den etwaigen Bedingungen, denen die Punkte unterworfen sind, verträglich ist. Durch diese Zusammenfassung erhalten wir die Gleichung:

$$\sum_a \left\{ m_a \frac{d^2 x_a}{dt^2} - \left(X_a - \frac{\partial \Phi}{\partial x_a} \right) \right\} \delta x_a = 0 \quad (2)$$

Diese Gleichung, die eine Form des D'ALEMBERT'schen Principis darstellt, wollen wir mehrfach umgestalten. Wir setzen fest, daß die δx_a zu verschiedenen Zeiten so gewählt werden, daß sie continuirliche differenzirbare Functionen der Zeit seien.²⁾ Dann ist:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{d x_a}{dt} \delta x_a \right) = \frac{d^2 x_a}{dt^2} \cdot \delta x_a + \frac{d x_a}{dt} \cdot \frac{d \delta x_a}{dt}$$

¹⁾ Wenn die Coordinaten der Punkte Bedingungengleichungen $\chi = \text{const.}$, $\psi = \text{const.} \dots$ unterworfen sind, würden auf der rechten Seite noch Glieder von der Form $\lambda \frac{\partial \chi}{\partial x_a} + \mu \frac{\partial \psi}{\partial x_a} + \dots$ hinzutreten; siehe hierüber Bd. I dieser Vorlesungen Gleichung (171) oder KIRCHHOFF's Mechanik 2. Vorl. Gl. 4. Beim Uebergang zur obigen Gleichung (2) verschwinden i. Allg. diese Glieder. A. d. H.

²⁾ Man kann diese Bedingung so veranschaulichen, daß man sagt, die gedachten Lagen $(x + \delta x_a)$ sollen sich continuirlich ohne Ecken zu einer „virtuellen Bahn“ aneinander schliessen. A. d. H.

und es wird:

$$m_a \frac{d^2 x_a}{dt^2} \cdot \delta x_a = m_a \frac{d}{dt} \left(\frac{dx_a}{dt} \cdot \delta x_a \right) - m_a \frac{dx_a}{dt} \cdot \frac{d \delta x_a}{dt}$$

Ferner soll nun benutzt werden, daß die Operationen δ und d/dt mit einander vertauschbar sind.¹⁾ Das letzte Glied der rechten Seite der vorstehenden Gleichung wird dann:

$$m_a \cdot \frac{dx_a}{dt} \cdot \frac{d \delta x_a}{dt} = m_a \cdot \frac{dx_a}{dt} \cdot \delta \frac{dx_a}{dt} = \frac{m_a}{2} \cdot \delta \left(\frac{dx_a}{dt} \right)^2$$

und dies eingesetzt:

$$m_a \frac{d^2 x_a}{dt^2} \cdot \delta x_a = m_a \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{dx_a}{dt} \cdot \delta x_a \right) - \frac{m_a}{2} \delta \left(\frac{dx_a}{dt} \right)^2$$

In der Gleichung (2) kommt die Summe dieses Ausdruckes über alle Coordinaten aller Punkte vor. Führen wir die Bezeichnung:

$$\sum_a \left[\frac{m_a}{2} \left(\frac{dx_a}{dt} \right)^2 \right] = L$$

als „lebendige Kraft“ des Systems ein, so wird:

$$\sum_a m_a \cdot \frac{d^2 x_a}{dt^2} \cdot \delta x_a = \sum_a m_a \frac{d}{dt} \left(\frac{dx_a}{dt} \cdot \delta x_a \right) - \delta L$$

Ferner ist von den in (2) vorkommenden Summen:

$$\sum_a \frac{\partial \Phi}{\partial x_a} \cdot \delta x_a = \delta \Phi$$

da Φ nur Function der Coordinaten sein sollte. Unter Benutzung der beiden letzten Gleichungen vereinfacht sich daher (2) zu:

$$\frac{d}{dt} \sum_a m_a \cdot \frac{dx_a}{dt} \cdot \delta x_a - \delta L + \delta \Phi = \sum_a X_a \delta x_a \quad (3)$$

¹⁾ Dies kann so begründet werden, wie in der Variationsrechnung, wo die Variation δ als Differential nach einem Parameter einer Curvenschaar aufgefaßt wird. In unserem Falle wären zwei unendlich nahe benachbarte Curven: einerseits die thatsächliche Bahn, andererseits die „virtuelle“ Bahn; und δ bedeutet die Aenderungen beim Uebergange von jener zu dieser. Begrifflich bedeutet dann $\delta \frac{dx_a}{dt}$ die Zusatzgeschwindigkeit beim Uebergang von der thatsächlichen zur virtuellen Bewegung, und diese Zusatzgeschwindigkeit ist nichts anderes als die Differenz $\frac{d(x_a + \delta x_a)}{dt} - \frac{dx_a}{dt}$, also gleich $\frac{d \delta x_a}{dt}$, und in dieser Weise allgemein die Vertauschbarkeit der Operationen δ und d/dt ersichtlich aus der vollen Analogie der Variation δ mit der Bildung eines Differentials.

Wenn wir mit dt multipliciren und von einem Anfangswerth der Zeit t_0 bis zu einem Endwerth t_1 integriren, so läßt sich die Integration über das erste Glied der linken Seite ausführen und liefert:

$$\sum_a m_a \cdot \frac{\overbrace{\frac{dx_a}{dt} \cdot \delta x_a}^{t=t_1}}{\underbrace{\hspace{1.5cm}}_{t=t_0}}$$

Denken wir uns keine virtuellen Aenderungen an der Anfangs- und an der Endlage des Systems vorgenommen, so werden die virtuellen Verrückungen δx_a zu den Zeiten t_0 und t_1 gleich Null, und der vorstehende Ausdruck verschwindet. Von Gleichung (3) bleibt dann noch:

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} dt (\Phi - L) = \int_{t_0}^{t_1} dt \cdot \sum_a X_a \cdot \delta x_a \quad (4)$$

Dies ist eine besondere Form der zuerst von HAMILTON gegebenen Art der Zusammenfassung der sämtlichen Bewegungsgleichungen der Punkte eines Systems. Denn (4) enthält diese alle, wie wir erkennen werden; und zwar hat (4) zugleich noch den Vorteil unabhängig zu sein von der besonderen Wahl der Coordinaten und deren Form. Zwar sind wir ausgegangen von rechtwinkligen Coordinaten; aber zunächst sind die potentielle Energie Φ und die lebendige Kraft L Größen, die wir ebensogut in irgendwelcher anderer Art von Coordinaten angeben können, wenn diese nur genügen, die Lage aller Punkte des Systems vollständig zu bestimmen. Auf der rechten Seite von (4) tritt dann noch die Summe der sogenannten virtuellen Momente der nicht auf die potentielle Energie Φ der inneren Systemkräfte zurückführbaren, sondern willkürlich beschaffenen äußeren Kräfte auf. $\sum_a X_a \delta x_a$ ist die Arbeit dieser Kräfte; der Werth dieser Arbeit muß offenbar unabhängig sein von der Wahl der Coordinaten; dies soll auch noch durch allgemeinere Bezeichnung der letzteren ausgedrückt werden.

§ 80. Die erweiterten Bewegungsgleichungen nach Lagrange in Coordinaten beliebiger Art.

Es seien p_a irgendwelche von einander unabhängige Raumabmessungen, durch welche die Lage der Punkte vollständig bestimmt wird. Denselben virtuellen Verrückungen, deren Componenten die δx_a waren, sollen jetzt δp_a in Richtung der p_a ent-

sprechen. P_a seien in Richtung der p_a die Componenten der äußeren Kräfte, welche X_a in Richtung der x_a waren. Dann ist die Arbeit dieser Kräfte gleich $\sum_a P_a \delta p_a$, und nach dem Satz von der Erhaltung der Energie muß sein:

$$\sum_a P_a \delta p_a = \sum_a X_a \delta x_a$$

Dasselbe folgt auch aus dem Satz von den virtuellen Verrückungen; denn wenn das System der P_a dasjenige der X_a ersetzt, müssen die X_a und $-P_a$ einander (bei den gegebenen starren Verbindungen) das Gleichgewicht halten, also nach jenem Satz:

$$\sum_a (X_a \delta x_a - P_a \delta p_a) = 0$$

Bei Einführung der allgemeineren Raumabmessungen p_a würden wir mithin statt (4) zu schreiben haben:

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} dt \cdot (\Phi - L) = \int_{t_0}^{t_1} dt \cdot \sum_a P_a \cdot \delta p_a \quad (5)$$

Aus dieser Form des HAMILTON'schen Princips wollen wir jetzt die einzelnen Bewegungsgleichungen für die p_a ableiten. Da Φ nur Function der Coordinaten ist, ergibt sich ohne Weiteres:

$$\delta \Phi = \sum_a \frac{\partial \Phi}{\partial p_a} \delta p_a$$

wo Φ Function aller p_a :

$$\Phi = \Phi(p_a)$$

Der in (5) auftretende Ausdruck wird mithin:

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} dt \cdot \Phi = \int_{t_0}^{t_1} dt \cdot \delta \Phi = \int_{t_0}^{t_1} dt \cdot \sum_a \frac{\partial \Phi}{\partial p_a} \cdot \delta p_a \quad (6)$$

Etwas schwieriger ist der Ausdruck von L in den neuen p_a zu bilden. Es ist bei einer gedachten Umkehr der Coordinatentransformation irgend ein herausgegriffenes x_a Function der p :

$$x_a = f(p_c)$$

wo c der laufende Index der verschiedenen p -Variablen sei. Mithin ein herausgegriffenes:

$$\frac{dx_a}{dt} = \sum_c \frac{\partial x_a}{\partial p_c} \cdot \frac{dp_c}{dt}$$

Setzen wir zur Vereinfachung:

$$\frac{dp_c}{dt} = q_c$$

so wird:

$$\frac{dx_a}{dt} = \sum_c \frac{\partial x_a}{\partial p_c} \cdot q_c$$

mithin:

$$L = \sum_a \frac{m_a}{2} \left(\frac{dx_a}{dt} \right)^2 = \sum_a \frac{m_a}{2} \left(\sum_c \frac{\partial x_a}{\partial p_c} \cdot q_c \right)^2$$

Die Ausführung der Quadrirung würde, wie man sieht, zu dem Resultat führen, daß L eine homogene quadratische Function der q_c wird, deren Coefficienten Functionen der p sind, also:

$$L = \sum \frac{1}{2} A_{a,c} \cdot q_a \cdot q_c$$

$$A = f(p_a)$$

Nachdem wir uns dies klar gemacht haben, wollen wir bei der Bildung von δL unterscheiden die Abhängigkeit des L von den p (durch die Coefficienten A) und diejenige von den q und schreiben:

$$\begin{aligned} \delta L &= \sum \frac{\partial L}{\partial p_a} \cdot \delta p_a + \sum \frac{\partial L}{\partial q_a} \cdot \delta q_a \\ &= \sum \frac{\partial L}{\partial p_a} \cdot \delta p_a + \sum \frac{\partial L}{\partial q_a} \cdot \frac{d \delta p_a}{dt} \end{aligned}$$

Aus einem Grunde, den wir weiter unten erkennen werden, wollen wir statt des letzten Gliedes der rechten Seite setzen:

$$\frac{d}{dt} \sum \left(\frac{\partial L}{\partial q_a} \cdot \delta p_a \right) - \sum \delta p_a \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial q_a} \right)$$

Führen wir dies ein, so wird:

$$\delta L = \sum \left[\frac{\partial L}{\partial p_a} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial q_a} \right) \right] \delta p_a + \frac{d}{dt} \sum \left(\frac{\partial L}{\partial q_a} \delta p_a \right)$$

Wird dies wie in (5) nach der Zeit integrirt, so giebt das letzte Glied:

$$\sum_{t=t_0}^{t=t_1} \frac{\partial L}{\partial q_a} \delta p_a$$

was verschwindet bei der schon früher getroffenen Festsetzung, daß an den Anfangs- und den Endlagen keine virtuellen Ver-

rückungen gedacht werden sollen, also alle $\delta p_a = 0$ sind für $t = t_0$ und $= t_1$. Es bleibt mithin nur:

$$\delta \int_{t_0}^{t_1} L dt = \int_{t_0}^{t_1} dt \sum \left[\frac{\partial L}{\partial p_a} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial q_a} \right) \right] \cdot \delta p_a \quad (7)$$

Wenn jetzt (6) und (7) in Gleichung (5) eingeführt werden, so können deren sämtliche Glieder folgendermaßen zusammengefasst werden:

$$\int_{t_0}^{t_1} dt \cdot \sum \left[\frac{\partial L}{\partial p_a} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial q_a} \right) + P_a - \frac{\partial \Phi}{\partial p_a} \right] \cdot \delta p_a = 0 \quad (8)$$

Die mit δL vorgenommene Umformung hat das Resultat gehabt, daß jetzt nur noch die δp_a , nicht mehr die $\frac{d \delta p_a}{dt}$ vorkommen; und dieser Umstand ermöglicht nunmehr folgende Schlussweise. Die Variablen p_a sind die vollkommen freien, bestimmenden Abmessungen der Lagen der Systempunkte; die q_a sind so gewählt, daß zwischen ihnen keine Bedingungsbeziehungen mehr existiren; die δp_a sind also vollkommen willkürlich. Daraus folgt, daß die in die eckige Klammer eingeschlossene Größe für jeden Index a einzeln genommen gleich Null werden muß. Denn wäre dies für einen Index a nicht der Fall, so könnte ich das betreffende δp_a so bestimmen, daß es jederzeit dasselbe Vorzeichen hätte wie die Klammergröße, also auch gleichzeitig mit ihr durch Null hindurchginge, wenn das vorkommt. Das Zeitintegral in der letzten Gleichung würde dann eine Summe von lauter positiven Größen und könnte nicht, wie verlangt, verschwinden. Vielmehr ist letzteres bei der Willkürlichkeit aller δp_a nur möglich, wenn für jeden Index a die Klammer jederzeit verschwindet. Es muß also sein:

$$- P_a = - \frac{\partial \Phi}{\partial p_a} + \frac{\partial L}{\partial p_a} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial q_a} \right) \quad (9)$$

und solcher Gleichungen gelten ebenso viele, als unabhängige Variable p_a vorkommen. Diese Schlussweise wäre nicht möglich gewesen, wenn in der Gleichung (8) auch noch die $\frac{d \delta p_a}{dt}$ vorgekommen wären; denn nachdem wir über die δp_a so verfügt hätten, daß sie stets dasselbe Vorzeichen wie der mit ihnen multiplicirte Factor haben, sind ihre Differentialquotienten nicht mehr willkürlich und über sie könnten wir dann nicht mehr in analoger Weise verfügen.

Wenn keine Kräfte von der Art P_a wirken, sind diese Gleichungen die zuerst von LAGRANGE angegebenen Bewegungsgleichungen in generellen Coordinaten, deren Aufstellung nur erfordert, daß Φ als Function der p_a und L als solche der p_a und der q_a bekannt seien. Der einfachste Fall wäre dann, daß die p_a rechtwinklige Coordinaten sind; dann ist:

$$L = \sum \frac{1}{2} m_a q_a^2$$

$$\frac{\partial L}{\partial q_a} = m_a q_a = m_a \frac{dx_a}{dt}$$

$$\frac{\partial L}{\partial p_a} = 0$$

und die Gleichungen (9) ergeben:

$$-\frac{\partial \Phi}{\partial x_a} = m_a \frac{d^2 x_a}{dt^2}$$

also, da $-\frac{\partial \Phi}{\partial x_a}$ die Kraftcomponenten sind, die NEWTON'schen Bewegungsgleichungen, von denen wir ausgegangen sind.

Wir wollen jetzt näher eingehen auf die Kräfte P_a . Im Gegensatz zu den inneren Kräften des Systems, deren potentielle Energie gleich Φ ist, sollen die P_a äußere, das System angreifende Kräfte bedeuten; wenn sie neben den inneren Systemkräften vorhanden sind, geht die Bewegung des Systems mit dem thatsächlichen Verlauf seiner lebendigen Kraft L vor sich. Nach den bisherigen Festsetzungen ist dann $P_a dp_a$ die von der äußeren Kraftcomponente P_a geleistete Arbeit, die also dem System von außen zugeführt wird und eine Energievermehrung desselben bewirkt. In der Wärmelehre ist nun z. B. eine solche Kraft der äußere Druck P , der auf Veränderung des Volumens v hinwirkt; aber während unsere bisherigen P_a die zugehörige Raumabmessung p_a zu vergrößern strebten, wirkt der Druck P auf Verkleinerung des Volumens hin, und $P dv$ ist die von dem System nach außen abgegebene Arbeit. Der äußere Druck P wirkt also im umgekehrten Sinne wie unsere Kräfte P_a nach der bisherigen Festsetzung. Deswegen wollen wir letztere umkehren, und schreiben statt (9) nunmehr:¹⁾

¹⁾ In Uebereinstimmung mit Gleichung (196) des I. Bandes dieser Vorlesungen. Siehe dort und schon Bd. I S. 317 die speciell mechanische Deutung der verschiedenen Glieder der Gleichung, welche HELMHOLTZ in der Wärmelehre nicht gebracht hat.

$$P_a = - \frac{\partial \Phi}{\partial p_a} + \frac{\partial L}{\partial p_a} - \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_a} \right) \quad (10)$$

wo jetzt $P_a dp_a$ eine vom System durch dessen Thätigkeit nach außen geleistete Arbeit bedeutet, entsprechend einer Verminderung seines eigenen Energievorrathes $U = \Phi + L$, welcher für die Wärmeenergie gleich wäre der potentiellen Energie der Molecularkräfte plus der lebendigen Kraft der Wärmebewegung. Bei reversiblen Processen würde die äußere Kraft immer gleich groß aber entgegengesetzt sein der Gegenkraft des Systems, z. B. der äußere Druck gleich dem Expansionsbestreben des Körpers. Man kann die P_a -Kräfte in (10) daher auch als Kräfte bezeichnen, welche das System vermöge seiner inneren Bewegung hervorbringt, und mit denen es auf die äußeren Körper einwirkt, die mit ihm in Verbindung treten.

Man kann ferner noch die ursprünglichen Gleichungen (9) als die Bewegungsgleichungen eines selbst in innerer Bewegung befindlichen Systems bezeichnen. Um dies zu erkennen, schreiben wir (9) in der Form (wo jetzt $P'_a = -P_a$ der Gleichung 10 ist):

$$P'_a - \frac{\partial \Phi}{\partial p_a} = - \frac{\partial L}{\partial p_a} + \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_a} \right)$$

Jetzt stehen rechts die Aenderungen der lebendigen Kraft, links die sie hervorbringenden äußeren und inneren Kräfte; also links die Ursache, rechts ihre Wirkung.

An dem speciellen Fall des Druckes ersieht man die Bedeutung der Annahme, daß die P -Kräfte kein Potential haben, aber Zeitfunctionen sein können. In der Wärmelehre haben wir gerade mit solchen Fällen zu thun, in denen wir den Druck in beliebiger Weise zeitlich ändern wollen, wodurch dann auch Volumen und eventuell Temperatur sich ändern können.

Zweites Kapitel.

Theorie der Systeme mit cyklischen inneren Bewegungen.

§ 81. Cyklische Systeme. Prozesse analog den reversiblen. Grundlagen für die Anwendbarkeit auf die Wärme.

Unsere Gleichungen vereinfachen sich noch wesentlich, wenn wir gewisse Klassen von Körpern betrachten, bei denen eine innere Bewegung stattfindet, die aber dadurch, daß sie weiterläuft, keine

Aenderung der lebendigen Kraft und der potentiellen Energie hervorbringt. Ein solcher Körper wäre z. B. ein rotirender Apparat, an dessen Drehungsaxe, wie beim Centrifugalregulator, Schwungkugeln befestigt sind. Letztere ändern fortwährend ihre Lage während der Bewegung; wenn diese aber mit constanter Geschwindigkeit vorwärts geht, so behalten die Schwungkugeln eine gewisse Höhe bei, und ändern diese erst, wenn die Geschwindigkeit verändert wird. Mit den Schwungkugeln können dann noch (ähnlich wie das Drosselventil der Dampfmaschinen mit dem Centrifugalregulator) andere Apparate, zu hebende Gewichte o. a. verbunden sein; auch deren Zustand ändert sich nicht, solange die Geschwindigkeit constant bleibt. Die lebendige Kraft des Systems bleibt also in jeder Lage dieselbe, trotzdem die Schwungkugeln fort-dauernd weiter rotiren; und ebenso bleibt die potentielle Energie der auf die Kugeln wirkenden Schwere ungeändert, wenn auch die Rotationsgeschwindigkeit es bleibt. Sowohl Φ als auch L wechselt dann also nicht mit der Größe des Winkels, um den die Axe sich im Raume schon gedreht hat; sondern sie sind nur von der Geschwindigkeit abhängig, mit welcher der Winkel weiter wächst. — Ein anderes Beispiel wäre eine tropfbare Flüssigkeit, die in einer ringförmigen, in sich zurückkehrenden Bahn zur Circulation gebracht ist und dadurch einen stationären Strom bildet. Die Coordinaten der einzelnen Wassertheilchen würden zwar abhängen von dem in der ringförmigen Bahn zurückgelegten Wege. Aber während der Bewegung herrscht doch an einer bestimmten Stelle dauernd derselbe Zustand, die gleiche Geschwindigkeit, der gleiche Wasserdruck, dieselbe Centrifugalkraft, mit welcher der Strom etwa gegen die Wand wirkt, dieselbe lebendige Kraft und dieselbe potentielle Energie, die etwa dadurch in Betracht käme, daß an einzelnen Stellen das Wasser höher getrieben würde als an anderen. Wenn der Querschnitt des Stromes an verschiedenen Stellen verschieden ist, wechselt zwar die lebendige Kraft eines einzelnen Theilchens während der Circulation; wenn die Höhe verschieden ist, wechselt auch seine potentielle Energie; für die Gesammtmasse aber bleibt L und Φ ungeändert.

Wir wollen solche Bewegungen als cyclische bezeichnen. Sie brauchen nicht nothwendig stationär zu sein, wie im letzten Beispiel. Das zeigt das erste Beispiel; bei einem Kreisel würde nur ein in sich rotirender Rotationskörper eine stationäre Bewegung darstellen, bei der an einer bestimmten Stelle des Raumes dauernd derselbe Zustand herrscht; bei den rotirenden Schwungkugeln aber

sind diese an einer bestimmten Stelle zu gewissen Zeiten gerade vorhanden, zu den anderen Zeiten aber nicht. Das Eigenthümliche der cyklischen Bewegungen ist, daß die gesammte lebendige Kraft und die gesammte Energie ungeändert bleiben, trotzdem die Bewegung fortläuft und trotzdem einzelne Theile des Systems fortgesetzt ihre Lage ändern. Diejenigen Coordinaten, welche letztere Lagen bestimmen, dürfen daher in dem Ausdrücke für die lebendige Kraft und für die potentielle Energie nicht auftreten.

Diesen Ueberlegungen entsprechend wollen wir unter den Coordinaten p gewisse mit p_b bezeichnen; diese sollen diejenigen sein, von welchen L und Φ unabhängig sind. Ein solches p_b wäre z. B. der Winkel, um den die Axe mit den Schwungkugeln sich gedreht hat; das q_b würde die Rotationsgeschwindigkeit bedeuten, die keineswegs gleich Null ist, sondern einen innerhalb kleiner Zeiten constanten Werth hätte, der in den meist betrachteten Fällen sogar recht groß wäre. Wir brauchen indessen nicht als wesentliche Voraussetzung einzuführen, daß die „cyklischen Geschwindigkeiten“, absolut genommen, große Werthe haben. Dagegen wollen wir annehmen, daß die Aenderungen der anderen Zustandsvariablen p_a nur sehr langsam geschehen, so langsam, daß die anderen Geschwindigkeiten q_a sehr klein sind gegen die q_b . Solch eine langsame Aenderung einer p_a -Coordinate wäre etwa eine Aenderung der Höhe der Schwungkugeln, die dadurch hervorgerufen werden könnte, daß man irgend eine neue P_a -Kraft auf sie einwirken liesse, etwa eine vertical gerichtete elektrische oder magnetische Anziehung. Wird z. B. beim Centrifugalregulator auf diese Weise die Höhe der Kugeln verändert, so nehmen wir an, diese Aenderung geschehe mit sehr kleiner Geschwindigkeit. Durch eine solche Aenderung der Höhe der Kugeln wird nun aber weiter auch ihr Abstand von der Axe und damit ihre Rotationsgeschwindigkeit beeinflusst. Also wollen wir doch Veränderungen von q_b zulassen, die aber, wie die der p_a nur sehr langsam sein sollen. Auch die Veränderung der q_b durch directe Einwirkung von P_b -Kräften sollen nur langsam geschehen.¹⁾ — Diese Voraussetzungen müssen wir machen, wenn wir die Vergleichbarkeit unserer an cyklischen Systemen vorgenommenen Prozesse mit den reversiblen der Thermodynamik erreichen wollen. Bei letzteren entspricht q_b der Geschwindigkeit der molekularen Wärmebewegung und hängt in einer noch zu findenden Weise (§ 84) mit der Temperatur zusammen. Die P_a -Kräfte entsprechen dem

¹⁾ Vergl. die Anm. auf S. 350.

Druck u. ä. Bei unseren thermodynamischen Sätzen haben wir nun niemals diejenige Energie mit in Betracht gezogen, welche in der Vermehrung der lebendigen Kraft ruhender oder vorher sich gleichmäÙig fortbewegender Massen bestände; z. B. haben wir vernachlässigt die lebendige Kraft eines Stempels, den ein sich dehnendes Gas vorwärts bewegt, haben vielmehr die Aenderungen des Druckes, des Volumens und die Bewegung des Stempels als sehr langsam angenommen. Solchen Bewegungen entsprechen jetzt die Bewegungen der sichtbaren Theile des cyklischen Systems, angezeigt durch Aenderungen der Coordinaten p_a , also durch die $\frac{d p_a}{d t} = q_a$. Gerade so wie nun die Langsamkeit der Druckänderungen zur Folge hat, daß auch die durch sie bedingten Erwärmungen und Abkühlungen nur sehr langsam vor sich gehen, ebenso hat auch die Kleinheit der q_a zur Folge, daß die q_b sich nur langsam ändern.¹⁾ Bei diesen Voraussetzungen sind alle vorkommenden Processe den reversibeln der Thermodynamik analog, und das System befindet sich jederzeit unendlich nahe einem Zustande, in dem es dauernd verharren könnte, sowohl was die Werthe der Variablen p_a (Druck u. s. w.) betrifft, als auch in Bezug auf den Werth der cyklischen Geschwindigkeit q_b (der Temperatur). In diesem Sinne ist die folgende Theorie eine Statik cyklischer Systeme.

Wegen der vorausgesetzten Kleinheit der q_a brauchen sie also bei der Berechnung der lebendigen Kraft nicht berücksichtigt zu werden; es kann mithin:

$$\frac{\partial L}{\partial q_a} = 0$$

gesetzt werden. Daher wird für die nicht-cyklischen p_a und q_a nach (10):

$$P_a = - \frac{\partial \Phi}{\partial p_a} + \frac{\partial L}{\partial p_a}$$

und für die cyklischen p_b und q_b , da die p_b gar nicht vorkommen:

$$P_b = - \frac{d}{d t} \left(\frac{\partial L}{\partial q_b} \right)$$

Wir führen nun eine Function ein, die wir wie die „freie Energie“ der Thermodynamik mit H bezeichnen wollen, indem wir setzen:

$$H = \Phi - L \tag{11}$$

Dann werden die beiden vorstehenden Ausdrücke für die P -Kräfte:

$$P_a = - \frac{\partial H}{\partial p_a} \tag{12}$$

¹⁾ Vergl. die folgende Anmerkung.

und, da Φ gar nicht die q_6 enthält:

$$P_6 = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial H}{\partial q_6} \right) \quad (13)$$

Den letzteren Ausdruck können wir noch weiter verfolgen. Wir multipliciren beide Seiten mit $q_6 \cdot dt$:

$$P_6 \cdot q_6 \cdot dt = \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial H}{\partial q_6} \right) \cdot q_6 dt$$

Nun ist $q_6 \cdot dt = \frac{dp_6}{dt} \cdot dt = dp_6$; $q_6 \cdot dt$ bedeutet also die Strecke, um welche die Coordinate p_6 sich vergrößert, und $(-P_6 dp_6)$ bedeutet nach den Festsetzungen, die der Gleichung (10) zu Grunde lagen, die Arbeit derjenigen der äußeren Kräfte, welche direct auf Vergrößerung der p_6 -Coordinate hinwirkt, oder vielmehr, da diese Coordinate selbst im Werthe der Energie nicht auftritt: die äußere Arbeit, welche auf Vergrößerung der cyklischen Geschwindigkeit q_6 hinwirkt. Diese Arbeit, die auf Vermehrung der inneren und vielleicht nicht wahrnehmbaren Geschwindigkeit aufgewendet ist, wollen wir mit dQ bezeichnen. Dabei haben wir die Analogie mit den Wärmeerscheinungen im Auge, bei denen dQ (in mechanischem Mafse gemessen) die dem Körper zugeführte Wärmeenergie bedeutete, die vorher in einem fremden Körper als Wärmebewegung schon existirte und auf den betrachteten Körper übertragen und zur Vermehrung seiner Wärmebewegung verwendet wurde.¹⁾ Wenn daher die Analogie der Arbeitszufuhr $(-P_6 \cdot q_6 \cdot dt)$ mit Wärmezufuhr vollständig sein soll, müssen wir auch annehmen, daß jene vorher schon als cyklische Energie in einem fremden System vorhanden war. Bei Einführung von dQ in der Bedeutung von neu zugeführter cyklischer Energie wird also:

$$-P_6 \cdot q_6 \cdot dt = dQ \quad (13a)$$

Ferner wollen wir einführen je eine Function S_6 für jede Art von cyklischer Geschwindigkeit:

$$S_6 = - \frac{\partial H}{\partial q_6} \quad (14)$$

Da $H = \Phi - L$ eine Function der Coordinaten und der Geschwindigkeiten ist, ist auch S eine solche, d. h. es ist eine Function des

¹⁾ Wenn diese Uebertragung reversibel sein soll, muß sie bei überaus kleinen Temperaturdifferenzen vorgenommen werden; dann und auch nur dann ändert sich q_6 nur sehr langsam. A. d. H.

inneren gegenwärtigen Zustandes des Körpers. Bei Einführung von dQ und S wird daher nach (13) und (13a):

$$-dQ = -\frac{dS_b}{dt} \cdot q_b \cdot dt$$

oder:

$$dQ = q_b \cdot dS_b \quad (15)$$

Damit haben wir einen ganz ähnlichen Ausdruck gewonnen wie denjenigen für den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Das Differential der zur Vermehrung der inneren Bewegung zugeführten fremden cyklischen Energie wird dargestellt als das Product zweier Factoren, von denen der eine (q_b) bezeichnend ist für den inneren Zustand des Körpers, nämlich für die Intensität der zur Zeit in ihm herrschenden cyklischen Bewegung, während der andere (dS_b) das Differential von einer Function des gegenwärtigen Zustandes ist.

Die Gleichungen (12), (14), (15) sind formell genau dieselben, wie die Gleichungen (79b und a), Seite 280, sowie die der Gleichung (78) zu Grunde liegende $dQ = \mathcal{I} dS$, die wir gefunden hatten für die thermodynamischen Vorgänge in Körpern, deren Zustand aufser von der Temperatur noch von mehreren anderen Variabeln abhängig ist. Wie damals vor Gleichung (78) erwähnt wurde, blieb die Uebertragbarkeit des zweiten Hauptsatzes $dQ = \mathcal{I} dS$ auf Systeme, deren Zustand aufser von der Temperatur von mehr als einer Variablen abhängig war, unbewiesen. Jetzt haben wir ohne Weiteres die analogen Gleichungen für Systeme mit beliebig vielen Variablen.¹⁾

Die cyklische Geschwindigkeit q_b vertritt jetzt eine für die Intensität der Wärmebewegung charakterische Gröfse. Nun ist zwar die Wärmebewegung keine fortgesetzte regelmässige Bewegung, sondern eine unregelmässig wechselnde; sie ist erst recht nicht eine stationäre Bewegung im strengen Sinne der älteren Mechanik, wie auch wir ihn oben gebraucht haben (Seite 347). Sie ist allerdings stationär in dem loseren Sinne, den CLAUSIUS in seinen thermodynamischen Abhandlungen gebraucht, dafs nämlich die Bewegung im Mittel sich gleich bleibt. Wir werden uns, wie in § 60 schon auseinandergesetzt, die Wärmebewegung als eine ungeordnete Bewegung der Atome denken müssen; aber da in jedem warmen Körper eine ungeheure Zahl von Atomen steckt, welche jede Art von Bewegung sowohl nach Richtung als nach Gröfse der Geschwindigkeit ausführen können und zwischen den verschiedenen Arten der Bewegung jedenfalls sehr schnell wechseln, so wird für

¹⁾ Vgl. indessen die folgende Anm.

endliche, und zwar schon recht kleine Zeiträume, doch die lebendige Kraft und die Energie der Bewegung als constant betrachtet werden müssen, wenn nur der mittlere Zustand des Systems fortdauernd derselbe bleibt. Wir können ja doch nicht die Bewegung der einzelnen Atome isoliren und sind nicht im Stande, die isolirten Atome, welche etwa gleichzeitig in gleicher Richtung sich bewegen, zu einer gemeinsamen Wirkung zu vereinigen; sondern sind nur darauf angewiesen, das Gesamttresultat der Wärmebewegung aller Molekeln zu benutzen. So läßt es sich erklären, daß die unregelmäßige Bewegung der Wärme in einem warmen Körper, wenn sie sich gleichmäßig vertheilt hat auf seine einzelnen Theile, in ihrem Gesamttresultat doch eben so gleichmäßig nach außen wirkt, und geradeso gleichmäßige Werthe der lebendigen Kraft und der potentiellen Energie darstellt, als es eine Bewegung von jenen thun würde, die ich als cykliche Bewegung charakterisirt habe.

Nach den Gleichungen, auf die wir hier gestofsen sind, sind diejenigen Eigenthümlichkeiten, welche die Wärmebewegung zeigt, und welche im CARNOT-CLAUSIUS'schen Gesetze ausgesprochen werden, wesentlich Charaktere einer jeden dauernd fortlaufenden inneren Bewegung,¹⁾ vorausgesetzt, daß letztere direct nur beeinflusst wird durch sehr langsame Zufuhr fremder cyklischer Energie. Und zwar würden wir bei der Wärmebewegung nur eine Art cyklischer Geschwindigkeit q_6 haben; denn verschiedene Arten von Wärmebewegung, verschiedene Arten von Temperatur kennen wir nicht in den Körpern. Wenn die Wärmebewegung sich ausgeglichen hat, so constituirt sie eine Bewegung, welche in verschiedenen Körpern keinen specifischen Unterschied der Qualität mehr zeigt, die also einerlei Art und nur zu messen ist durch ihre Intensität, wie diese durch die Temperatur angegeben wird vermittelt des Kriteriums, daß zwei Körper, welche gleiche Temperatur mit einem dritten haben, auch untereinander keinen Wärmeaustausch liefern können. Dadurch wird also die allgemeine Gleichartigkeit der cyklischen Bewegung ausgesprochen, in welcher die Wärmebewegung besteht. Wie aber die cykliche Geschwindigkeit q_6 der Wärmebewegung in thermischer Beziehung exact zu definiren sei, bleibt vorläufig noch dahingestellt.

¹⁾ Hierzu fehlt jetzt noch der Nachweis, daß sich die Gleichung (15) auf eine Form bringen läßt, bei welcher der Factor von dS für alle Körper dieselbe von der Beschaffenheit des Körpers unabhängige, für die Intensität der cyklischen Bewegung charakteristische Größe ist, welche bei Temperaturgleichgewicht für alle Körper denselben Werth hat. Dieser Nachweis wird erst in § 84 geliefert.

Bei der uns im Einzelnen zunächst gänzlich unbekanntem Wärmebewegung können wir nicht ohne Weiteres die Zustandsvariable „Temperatur“ mit einer cyklischen Geschwindigkeit q_6 identificiren, sondern dürfen nur annehmen, daß beide zusammenhängen in der Weise, daß ebenso wie q_6 die cyklische Bewegung bestimmt, so auch ϑ die Wärmebewegung.

§ 82. Allgemeinere Formen für lebendige Kraft und kinetisches Potential durch Elimination von Variablen. Möglichkeit irreversibler Prozesse.

Unsere bisherigen Ableitungen beruhen auf dem HAMILTON'schen Princip und den daraus hergeleiteten Bewegungsgleichungen von LAGRANGE; beiden liegt in ihrer ursprünglichen Ausbildung bei der Mechanik sichtbarer Bewegungen träger Massen — Begriff und Größe der Masse bezieht sich wesentlich immer nur auf die Quantität der Trägheit — die Voraussetzung zu Grunde, daß das $H = \Phi - L$ zusammengesetzt sei aus einer Function der generellen Coordinaten, der potentiellen Energie, und aus einer homogenen Function zweiten Grades der Geschwindigkeiten im weiteren Sinne: L . Wir sind aber nicht berechtigt, diese Voraussetzung auch für die Wärmeenergie zu machen.¹⁾

Es läßt sich schon für die Mechanik träger Massen unter Beibehaltung der Voraussetzung, daß die inneren Kräfte des Systems „conservative“ seien, also ein Potential Φ haben, zeigen, daß Nothwendigkeit für L , eine homogene quadratische Function der q_6 zu sein, nur dann eintritt, wenn wir alle Coordinaten aller Massenpunkte und alle Bewegungen und Veränderungen der Zustandsvariablen explicit vollständig kennen. Jene Eigenschaft von L entfällt aber, sobald wir einzelne jener Größen nicht kennen oder nicht zu kennen brauchen, weil sie nicht vorkommen in L und Φ . Das letztere ist der Fall, wenn es Variable giebt, die eliminirt werden können.

Variable werden z. B. eliminirt, wenn wir feste Verbindungen zwischen Systempunkten haben. Solche feste Verbindungen sind, genau betrachtet, elastische Verbindungen, bei denen nur die elastische Reaction gegen jede merkliche Formänderung so groß ist, daß letztere nur vorkommen bei außerordentlich großen Kräften. (Wenn hinreichende Kräfte wirken, sind die Verbindungen auch nicht mehr

¹⁾ Es ist z. B. die potentielle Energie Φ der Kräfte, welche die Atome zusammenhalten, der Cohäsionskräfte u. s. w., eine Function der Temperatur, also von q_6 , wie man ohne Weiteres erkennt. A. d. H.

fest.) Die gewöhnlich vorkommenden Kräfte, wie wir sie zu berücksichtigen haben, sind dagegen zu schwach, um in Betracht kommende Lagenänderungen hervorzubringen. Dann kann das Problem so behandelt werden, als ob gewisse Abmessungen unveränderlich gegeben seien, geradeso als ob keine Kräfte auf deren Veränderung hinwirken. Das führt weiter zur Aufstellung von Bedingungsgleichungen zwischen den Coordinaten, die zur Elimination einzelner von ihnen benutzt werden können.¹⁾ — Ein analoger Fall ist ferner das Ausscheiden des Volumens aus den Gleichungen der Mechanik tropfbarer Flüssigkeiten, wenn wir diese als incompressibel betrachten. Letzteres dürfen wir nicht mehr, wenn große Kräfte wirken, wenn z. B. in Folge sehr schneller Geschwindigkeitsänderungen, wie bei den Schallschwingungen, große Druckkräfte auftreten; dann muß die Veränderlichkeit des Volumens, die Compressibilität in den Bewegungsgleichungen berücksichtigt werden. Sonst aber verschwindet das Volumen als Variable aus den Gleichungen der Hydrodynamik.

Ein anderer Fall, in welchem Zustandsvariable wegfallen, und zwar in einer Weise, daß dadurch die lebendige Kraft nicht mehr homogene Function zweiten Grades der q bleibt, tritt bei Systemen mit inneren cyklischen Bewegungen auf. Und zwar, wenn keine Kraft vorhanden ist, die direct eine bestimmte cyklische Geschwindigkeit zu verändern bestrebt ist. Wenn z. B. ein rotirender Kreisel ohne merkliche Reibung mit seiner Spitze auf einer glatten Unterlage läuft, so ist keine Kraft vorhanden, die seine Rotationsgeschwindigkeit zu vermehren oder zu vermindern bestrebt wäre. Bekanntlich zeigt solch ein Kreisel gegenüber Kräften, die seine Axe zu verschieben bestrebt sind, außerordentlich wunderliche Bewegungen, sehr abweichend von denjenigen, welche er rotationslos machen würde. Wäre nun der Kreisel recht gut drehrund gemacht, so daß er sehr ruhig liefe, und wäre seine Axe vermittelst reibungsloser Lager eingeschlossen in eine Hülle, so daß man ihn selbst nicht sähe, so hätten wir ein System mit unsichtbarer und direct nicht angreifbarer innerer Bewegung, vermöge derer es sich mechanisch aber ganz anders verhält, als ohne sie. — Wir nehmen wieder cyklische Coordinaten an, die in Φ und L nicht vorkommen. Dagegen machen wir nicht diejenigen Annahmen des § 81, durch welche die Analogie mit reversiblen thermodynamischen Processen bedingt war. Ferner sei q_6 die Rotationsgeschwindigkeit des Kreisels, oder allgemein

¹⁾ Vergl. hierzu § 61 des I. Bandes dieser Vorlesungen.

eine cyklische Geschwindigkeit, auf deren Aenderung keine Kraft hinwirken möge;¹⁾ d. h. es sei:

$$P_b = 0$$

Da nun Φ und L von p_b unabhängig sind, reducirt sich für ein solches p_b bzw. q_b Gleichung (10) auf:

$$-\frac{d}{dt} \left(\frac{\partial L}{\partial q_b} \right) = 0$$

Hieraus würde folgen, dafs, wenn wir mit c_b eine von der Zeit unabhängige Constante bezeichnen:

$$-\frac{\partial L}{\partial q_b} = c_b \tag{16a}$$

Das System kann nun im Allgemeinen mehrere von einander unabhängige Arten innerer cyklischer Bewegungen enthalten, es kann ein „polycyklisches“ sein; dann können mehrere P_b (für mehrere Indices b) verschwinden; die Constanten c_b haben in solchen Fällen verschiedene Werthe für die verschiedenen q_b . Es müssen aber in einem solchen polycyklischen System keineswegs alle $P_b = 0$ sein. Ursprünglich war L eine homogene quadratische Function der sämtlichen q ; nach einem der letzteren differenzirt giebt es daher eine lineare homogene Function der q , sowohl der q_a als auch der q_b zusammen betrachtet; indessen eine Function der q_b allein betrachtet zwar linear, aber nicht homogen, deren Coefficienten Functionen der p_a sind. Die Gleichungen (16a) können benutzt werden, um die betreffenden q_b , auf deren Veränderung keine P_b -Kraft wirkt, anzugeben durch die anderen q und die p_a . Die q_b werden dann lineare, nicht homogene Ausdrücke in den anderen q . Auf diese Weise können gewisse q_b in dem Ausdrücke für L und damit für H eliminirt werden; und da die q_b linear aber nicht homogen in den anderen q sind, treten in Folge dieser Elimination in L und H nunmehr neben den quadratischen auch lineare oder constante Glieder auf.

Die dadurch veränderte Darstellung der Function H , deren Werth, abgesehen von der Form, natürlich davon unberührt bleibt, werde mit ξ bezeichnet. Nehmen wir zuerst ein eliminirtes q_b an. Die anderen p_a und q_a kommen dann in ξ einmal von vornherein

¹⁾ Damit ist nicht ausgesprochen, dafs q_b constant sei; wenn auch keine P_b -Kraft direct auf seine Aenderung hinwirkt, so kann doch eine P_a -Kraft indirect Veränderung des q_b bewirken, z. B. wenn sie am Centrifugalregulator durch Heben oder Senken der Schwungkugeln auch deren Abstand von der Drehungsaxe und damit die Drehungsgeschwindigkeit beeinflusst. A. d. H.

geradeso wie in H vor, außerdem aber auch noch insofern, als das elimirte q_b von ihnen abhängt, so dafs also:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial p_a} &= \frac{\partial H}{\partial p_a} + \frac{\partial H}{\partial q_b} \cdot \frac{\partial q_b}{\partial p_a} \\ \frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial q_a} &= \frac{\partial H}{\partial q_a} + \frac{\partial H}{\partial q_b} \cdot \frac{\partial q_b}{\partial q_a}\end{aligned}$$

In dem ursprünglichen $H = \Phi - L$ enthält nur L die q -Größen, so dafs also aus (16a) folgt:

$$\frac{\partial H}{\partial q_b} = - \frac{\partial L}{\partial q_b} = c_b \quad (16b)$$

Bei Benutzung dieser Beziehung wird:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial p_a} &= \frac{\partial H}{\partial p_a} + c_b \cdot \frac{\partial q_b}{\partial p_a} \\ \frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial q_a} &= \frac{\partial H}{\partial q_a} + c_b \cdot \frac{\partial q_b}{\partial q_a}\end{aligned}$$

Diese Gleichungen gelten einerlei ob das betrachtete q_a eine nicht-cyklische Geschwindigkeit ist oder eine der nicht elimirten cyklischen. Wir wollen daher in diesem und dem nächsten Paragraphen den Index b nur den (zunächst wegen $P_b = 0$) elimirten cyklischen q_b beilegen, den Index a aber allen anderen Variablen. Nun können die allgemeinen Bewegungsgleichungen (10) für cyklische oder nicht-cyklische Variable gleicherweise, da das Potential Φ nur von den Coordinaten abhängt, vor Elimination von Variablen in der Form:

$$P_a = - \frac{\partial H}{\partial p_a} + \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial H}{\partial q_a} \right) \quad (17)$$

geschrieben werden; also nach Elimination des obigen q_b :

$$P_a = - \frac{\partial (\mathfrak{S} - c_b \cdot q_b)}{\partial p_a} + \frac{d}{dt} \frac{\partial (\mathfrak{S} - c_b \cdot q_b)}{\partial q_a}$$

Das q_b ist hierin als lineare Function der p_a und der q_a ausgedrückt zu denken. Giebt es mehrere q_b , für die $P_b = 0$ ist, und die daher vermittelt der dann für je einen Index b geltenden Gleichungen (16a oder b) eliminirt werden können, so wird:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial p_a} &= \frac{\partial H}{\partial p_a} + \sum_b c_b \cdot \frac{\partial q_b}{\partial p_a} \\ \frac{\partial \mathfrak{S}}{\partial q_a} &= \frac{\partial H}{\partial q_a} + \sum_b c_b \cdot \frac{\partial q_b}{\partial q_a}\end{aligned}$$

und die Bewegungsgleichungen lauten allgemeiner:

$$P_a = - \frac{\partial (\mathfrak{S} - \sum c_b q_b)}{\partial p_a} + \frac{d}{dt} \frac{\partial (\mathfrak{S} - \sum c_b q_b)}{\partial q_a} \quad (18)$$

Vergleichen wir diese mit den Gleichungen (17), so ist ersichtlich, daß auch jetzt die Bewegungsgleichungen eine jenen analoge Form haben, indem an Stelle des dortigen H jetzt $(\mathfrak{S} - \sum c_b q_b)$ getreten ist. Während aber in dem ursprünglichen H in den Bewegungsgleichungen (17) für vollständig bekannte Systeme die Geschwindigkeiten q_a nur quadratisch (durch L) vorkamen, kommen sie hier in dem an Stelle von H getretenen $(\mathfrak{S} - \sum c_b q_b)$ vermittelst der q_b auch linear vor; und zwar sowohl, wie wir bereits gesehen haben, in \mathfrak{S} selbst durch Vermittelung von L , als auch in $\sum c_b q_b$. In derartigen Systemen mit cyklischen inneren Bewegungen kann also auch, wenn wir die Bewegungsgleichungen in der Form (17) oder (18) aufstellen wollen, die dort in den Differentialquotienten auftretende Function neben den quadratischen auch noch lineare Glieder nach den Geschwindigkeiten enthalten. Ich habe diese Function, H oder $(\mathfrak{S} - \sum c_b q_b)$, das kinetische Potential genannt.¹⁾ „Man²⁾ sieht also, daß hier bereits die frühere Regel durchbrochen ist, und daß das kinetische Potential jetzt freier in seiner Zusammensetzung ist. Das Auftreten jener linearen Glieder erklärt eine wichtige Besonderheit der cyklischen Systeme. Will man nämlich eine Reihe von Zustandsänderungen des Systems — einen Proceß — nach seiner Beendigung rückgängig machen, so daß der Anfangszustand wieder hergestellt wird, und kehrt man zu diesem Zwecke die Vorzeichen aller Geschwindigkeiten q_a um, so bleiben die nach den Geschwindigkeiten quadratischen Glieder dabei ungeändert, die linearen Glieder wechseln aber ihr Vorzeichen, man erhält für den Rückgang ein anderes kinetisches Potential, mithin auch andere Differentialgleichungen, die Bewegung kann dann nicht in gleicher Weise rückwärts wie vorwärts durchlaufen werden: der Proceß ist nicht umkehrbar. Die Umkehrbarkeit könnte nur hergestellt werden durch gleichzeitige Umkehrung der hier eliminirten cyklischen Geschwindigkeiten q_b .“ Denn \mathfrak{S} wäre, wenn man sich die Elimination der q_b nicht ausgeführt denkt, nach den q_a und q_b zusammengenommen homogen quadratisch, würde also bei Umkehr auch der q_b seinen Wert behalten; ferner „würden, wie aus (16b) ersichtlich, beim Rückgang auch alle Constanten c_b die entgegengesetzt gleichen

¹⁾ Vergl. Bd. I dieser Vorlesungen, Seite 360.

²⁾ Das in den folgenden 16 Zeilen Ausgesprochene hat HELMHOLTZ nicht vorgetragen. Da es aber gerade hier von besonderer Wichtigkeit ist, wurde es mit freundlicher Erlaubniß des Bearbeiters KRIGAR-MENZEL von Bd. I dieser Vorlesungen Seite 365 hierhin übernommen.

Werthe annehmen, es würde also auch $(-c_b) \cdot (-q_b) = +c_b \cdot q_b$ bleiben.“¹⁾

Andererseits könnten wir nun die Gleichung (16a oder b) auch für Elimination eines der p_a benutzen, die in den Coefficienten der q in der mannigfachsten Weise vorkommen können. Wir würden dann an Stelle von H Functionen bekommen, die nicht nur neben den ursprünglichen quadratischen auch noch lineare Glieder nach den Geschwindigkeiten enthalten, sondern beliebig complicirtere Ausdrücke. Und zwar nicht nur durch L , sondern in Folge der Elimination gewisser p_a würden auch in Φ die q auftreten können.²⁾ Es läßt sich dann immer zeigen, daß eine neue Function an Stelle von H construiert werden kann, die in die Bewegungsgleichungen (17) hineinpaßt, so, wie (§ — $\sum c_b q_b$) in (18). Dadurch wird man zu der Voraussetzung geführt, daß jede beliebige Function der Zustandsvariablen p und ihrer Differentialquotienten q nach der Zeit als „kinetisches Potential“ H auftreten kann in den Gleichungen für Systeme mit unbekanntem inneren Bewegungen.

§ 83. Beziehungen für die Energie und die lebendige Kraft von Systemen mit verborgenen Bewegungen.

Wir wollen noch zeigen, daß eine jede solche Function hinführt auf Beziehungen, die das Gesetz von der Erhaltung der Energie aussprechen. Die Bewegungsgleichungen eines Systems seien also:

$$P_a = - \frac{\partial H}{\partial p_a} + \frac{d}{dt} \frac{\partial H}{\partial q_a}$$

wo H eine beliebige Function der p und q sei. Wir betrachten einstweilen die p und q als von einander unabhängige Variablen. Wir multipliciren jede der vorstehenden Bewegungsgleichungen mit q_a ,

¹⁾ Durch die Annahme $P_b = 0$ hat man auf die Möglichkeit verzichtet, q_b direct beliebig anzugreifen, also auch es umzukehren; dies entspricht in seiner Bedeutung der in § 60 besprochenen Unmöglichkeit, in einem bestimmten Augenblicke der Wärmebewegung aller Atome eine bestimmte Richtung zu geben. In der Thermodynamik charakterisirt die Annahme $P_b = 0$ den Proceß, wie aus Gleichung (13) bzw. (13a) S. 350 folgt, wegen $dQ = 0$ als einen adiabatischen. Aber im weiteren Sinne; ein solcher Proceß kann nämlich entsprechend dem im Text Gesagten auch irreversibel sein; das träfe zu bei dem Versuche von GAY-LUSSAC (§ 47). Für gewöhnlich aber nennt man von den Processen, bei denen $dQ = 0$ ist, nur solche adiabatisch, die auch reversibel sind. A. d. H.

²⁾ Vgl. die Anm. auf S. 353; die eliminirten p_a wären die relativen Coordinaten der Atome.

addiren alle, und setzen im ersten Gliede der rechten Seite für q_a seinen Werth $\frac{dp_a}{dt}$ ein:

$$\sum (P_a q_a) = - \sum \frac{\partial H}{\partial p_a} \cdot \frac{dp_a}{dt} + \sum q_a \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial H}{\partial q_a} \right)$$

Wir benutzen, dafs:

$$\sum q_a \cdot \frac{d}{dt} \left(\frac{\partial H}{\partial q_a} \right) = \frac{d}{dt} \sum q_a \frac{\partial H}{\partial q_a} - \sum \frac{\partial H}{\partial q_a} \cdot \frac{dq_a}{dt}$$

und finden dann:

$$\sum (P_a q_a) = - \sum \frac{\partial H}{\partial p_a} \cdot \frac{dp_a}{dt} + \frac{d}{dt} \sum q_a \cdot \frac{\partial H}{\partial q_a} - \sum \frac{\partial H}{\partial q_a} \cdot \frac{dq_a}{dt}$$

Nun ist:

$$\sum \frac{\partial H}{\partial p_a} \cdot \frac{dp_a}{dt} + \sum \frac{\partial H}{\partial q_a} \cdot \frac{dq_a}{dt} = \frac{dH}{dt}$$

und also wird:

$$\begin{aligned} \sum (P_a q_a) &= - \frac{dH}{dt} + \frac{d}{dt} \sum q_a \cdot \frac{\partial H}{\partial q_a} \\ \sum (P_a q_a) dt &= - d \left(H - \sum q_a \cdot \frac{\partial H}{\partial q_a} \right) \end{aligned}$$

Analog der Interpretation von Gleichung (13), die zu (13a) führte, erkennt man, dafs $\sum (P_a q_a) \cdot dt$ die Gesamtarbeit bedeutet, welche der betrachtete Körper den äufseren Kräften entgegen während des Zeitelementes dt leistet; die soeben gewonnene Beziehung stellt diese Arbeit dar als die gleichzeitige Abnahme einer Function $\left(H - \sum q_a \cdot \frac{\partial H}{\partial q_a} \right)$ der Coordinaten im weiteren Sinne und der Geschwindigkeiten, also als den gleichzeitigen Verlust einer Function des Zustandes des Körpers. Dafs sich die von einem Körper nach aufsen geleistete Arbeit im weitesten Sinne, also die gesammte nach aufsen abgegebene Energie sich in dieser Weise darstellen läfst, ist nun ja wesentlich begründend für die Gültigkeit des Satzes von der Erhaltung der Energie; denn dann bedeutet jene Zustandsfunction die innere Energie des Systems, und die gewonnene Beziehung sagt aus, dafs die nach aufsen abgegebene Energie gleich ist dem Verluste an innerer Energie. Bezeichnen wir letztere, wie in der Thermodynamik, mit U , so haben wir also:

$$U = H - \sum q_a \cdot \frac{\partial H}{\partial q_a} \tag{19}$$

Ist das System ein gewöhnliches, für das alle Bewegungen aller Punkte vollständig bekannt sind, so ist L eine homogene quadratische Function der q , und für eine solche Function gilt bekanntlich nach EULER der Satz¹⁾, dafs:

$$\sum q_a \cdot \frac{\partial L}{\partial q_a} = 2L \quad (20)$$

Alsdann ist $H = \Phi - L$ nur durch L Function der q , so dafs also:

$$\sum q_a \cdot \frac{\partial H}{\partial q_a} = - \sum q_a \cdot \frac{\partial L}{\partial q_a} = - 2L$$

und es wird laut (19):

$$U = H + 2L = \Phi + L$$

so dafs wir einfach die Definition der Gesamtenergie als Summe von potentieller und kinetischer wiedergewinnen. In den allgemeineren Fällen aber, dafs L in Folge von Elimination gewisser Variablen keine homogene quadratische Function der q mehr ist, folgt durch Einsetzen von $U = \Phi + L$ und $H = \Phi - L$ in die Gleichung (19) an Stelle der für die vollständig bekannten Systeme aus dem EULER'schen Satze folgenden Gleichung (20) nunmehr allgemeiner:

$$2L = - \sum q_a \cdot \frac{\partial H}{\partial q_a} \quad (21)$$

von welcher Gleichung im folgenden Paragraphen eine wichtige Anwendung gemacht wird. Die \sum ist über alle nicht-cyklischen und die nicht-eliminirten cyklischen q zu erstrecken.

Die Gleichung (19) können wir auch als Differentialgleichung für H betrachten, aus der H gefunden werden kann, wenn U bekannt ist. Nun ist es in der That bei den in der Natur allgemein vorkommenden physikalischen Grunderscheinungen fast immer möglich, empirisch die Gesetze der Veränderungen soweit zu finden, dafs man das Aequivalent der gesammten Energieabgabe angeben kann, also die innere Energie U als Function des Zustandes kennt. Es werde das gesuchte H in eine Reihe von einzelnen Functionen zerlegt gedacht:

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + \dots + H_n \quad (22)$$

wo H_n eine homogene Function n -ten Grades von den Geschwindig-

¹⁾ Den übrigens sehr einfachen Beweis dieses Satzes hat HELMHOLTZ hier nicht gegeben, wohl aber in der Mechanik, Bd. I dieser Vorlesungen Gleichung (204) und (204a).
A. d. H.

keiten q sei. Dann besagt der EULER'sche Satz, von dem die Gleichung (20) ein besonderer Fall war, allgemein:

$$\sum_a q_a \frac{\partial H_n}{\partial q_a} = n \cdot H_n$$

und es wird mithin:

$$\sum q_a \cdot \frac{\partial H}{\partial q_a} = H_1 + 2H_2 + \dots + nH_n$$

Nach (19) und (22) folgt dann:

$$U = H_0 - H_2 - 2H_3 - \dots - (n-1)H_n \quad (23)$$

Wenn nun U , wie meist der Fall, als Function der q angegeben werden kann, so können wir es in analoger Weise, wie für H durch (22) gedacht, wirklich zerlegen:

$$U = U_0 + U_1 + U_2 + \dots + U_n$$

Hierin bleibt U_0 unbestimmte Constante, da ja nur Energieänderungen thatsächlich bekannt sind. Der Vergleich mit (23) ergibt dann, abgesehen von der ebenfalls an und für sich willkürlichen Constanten H_0 , welche aber gleich U_0 sein muß:

$$U_1 = 0; \quad H_2 = -U_2; \quad H_3 = -\frac{1}{2}U_3; \quad \dots \quad H_n = -\frac{1}{n-1}U_n$$

und vermöge dieser Gleichungen ist dann H nach (22) bekannt bis auf die willkürliche Constante H_0 (die wir aber nicht zu kennen brauchen, da in die an der Spitze dieses Paragraphen stehenden Bewegungsgleichungen nur Differentialquotienten eintreten), und bis auf das lineare Glied H_1 , das wir so nicht finden können. Es ist dasjenige Glied, welches, wie wir gesehen haben, in Fällen mit verborgenen Bewegungen durch Elimination von gewissen q_0 hineinkommt. Abgesehen von solchen unvollständigen Problemen ist aber das $H_1 = 0$; wenn wir dann nur die volle Abhängigkeit der Energie von Coordinaten und Geschwindigkeiten kennen, so sind wir auch im Stande, die Function H und vermittelt ihrer alle Bewegungsgleichungen vollständig herzustellen. Auch können wir, nachdem wir in der angegebenen Weise aus U auch H ermittelt haben, sogleich Φ und L einzeln angeben; denn aus:

$$U = \Phi + L \quad \text{und} \quad H = \Phi - L$$

folgt ganz allgemein:

$$\Phi = \frac{U + H}{2}; \quad L = \frac{U - H}{2} \quad (24)$$

Auch die hier zuletzt gefundene Unmöglichkeit, aus U bei unvollkommen bekannten Systemen die Function H vollständig herzuleiten,

würde bei der Wärmebewegung entfallen, wenn wir mit Sicherheit die Temperatur ausdrücken könnten allein durch die Quadrate der Geschwindigkeiten der Molecularbewegung, so daß in dem Ausdrucke für die innere Energie als Function der Temperatur keine nach den molecularen Geschwindigkeiten linearen Glieder vorkommen. Daß die Temperatur in der That dementsprechend auf die lebendige Kraft der Molecularbewegung zurückzuführen ist, werden wir in der That im nächsten Paragraphen erkennen.

§ 84. Die lebendige Kraft als integrierender Nenner der zugeführten cyklischen Energie oder der Wärmemenge.

Wir betrachten wieder, wie in § 81, ein System mit inneren cyklischen Geschwindigkeiten q_b , und zwar wollen wir gleich ein monocyclisches betrachten, wie es der Molecularbewegung eines warmen Körpers entspricht. Alle vorkommenden Processe sollen wie damals den reversiblen der Thermodynamik analog sein. Die nach außen von dem Körper während eines Zeitelementes dt geleistete Arbeit ist gleich $\sum P dp = \sum P \cdot q dt$. Diese Arbeit muß gleich sein der Abnahme der inneren Energie, und wenn wir noch mit dem Index a die nicht-cyklischen, mit b die nicht-eliminirten cyklischen Größen¹⁾ unterscheiden, erhalten wir:

$$-dU = \sum P_a \cdot dp_a + P_b \cdot q_b \cdot dt$$

Wenn wir die dem Körper von einem anderen cyklischen System her neu zugeführte cyklische Energie wie in § 81 wegen ihrer Analogie mit zugeführter Wärmemenge dQ nennen, so ist nach seiner Definition wie in (13a):

$$-P_b \cdot q_b \cdot dt = dQ$$

und es wird:

$$dU + \sum_a P_a \cdot dp_a = dQ$$

Analog (14) führen wir die Function S ein, deren Index b wir weglassen können, da nur eine der Art vorkommt:

$$S = - \frac{\partial H}{\partial q_b}$$

Aus der ersten Gleichung des vorigen Paragraphen folgt dann weiter

¹⁾ Es soll nicht ausgeschlossen sein, daß andere cyklische Variable, wie in Paragraph 82 auseinandergesetzt, eliminirt worden sind; das nicht-eliminirte q_b soll das für die Temperatur charakteristische sein. A. d. H.

für ein ganz beliebiges kinetisches Potential H in Folge des Nichtvorkommens von p_b selbst:

$$P_b = \frac{d}{dt} \frac{\partial H}{\partial q_b} = - \frac{dS}{dt}$$

Woraus wie (15), jetzt aber mit allgemeinerer Gültigkeit, folgt:

$$dQ = q_b \cdot dS$$

so dafs also auch:

$$dU + \sum_a P_a \cdot dp_a = q_b \cdot dS$$

In der Thermodynamik führten wir die Function S , die Entropie, als eine solche ein, deren Werth bei adiabatischen Aenderungen constant blieb. Auch unserer jetzigen Function S kommt eine ähnliche Bedeutung zu. Wie aus den vorstehenden Gleichungen ersichtlich, ist für solche Aenderungen, bei denen $P_b = 0$ ist, also keine äufere Kraft direct auf Vermehrung der cyklischen Geschwindigkeit hinwirkt, unser jetziges S ebenfalls constant. Deswegen dürfen wir aber doch noch nicht ohne Weiteres unser jetziges S mit der Entropie identificiren. Schon in der Thermodynamik haben wir ja bemerkt, dafs gleichzeitig mit S auch jede Function von S constant ist, so dafs zunächst auch jede solche als Entropie genommen werden konnte. Wir sahen dann aber damals weiter, dafs der zweite Hauptsatz verlangt, dafs übereinstimmend für alle Körper dQ dividirt werden mufs durch die Temperatur ϑ als integrirenden Nenner, um ein vollständiges Differential, nämlich das der Entropie zu ergeben; und von der ursprünglichen unendlichen Mannigfaltigkeit von Functionen eines S mufsten wir also für alle Körper übereinstimmend das durch die Gleichung $dQ = \vartheta \cdot dS$ definirte S als Entropie wählen. In analoger Weise können wir auch jetzt statt der in ihrer Bedeutung unbestimmten cyklischen Geschwindigkeit q_b (die schwerlich für alle Körper einheitlich exact definirbar wäre, und in anderen Fällen von verborgenen Bewegungen, z. B. den Aetherbewegungen bei den elektrischen und magnetischen Erscheinungen, noch ganz unbekannt ist), einen anderen integrirenden Nenner für die Arbeit ($-P_b \cdot q_b \cdot dt$) oder nach (13a) für dQ finden, welcher integrirende Nenner für alle Körper dieselbe einfache, bestimmt angebbare Bedeutung hat. Nun war, schon ehe ich meine Ueberlegungen über die cyklischen Systeme anstellte, aus anderen Gründen als höchst wahrscheinlich erkannt worden, dafs die lebendige Kraft der Molecularbewegung als der absoluten Temperatur proportional anzusehen sei. Zunächst zeigt schon die Definition: „Zugeführte Wärmemenge pro Masseneinheit = specifischer Wärme \times Temperatur-

erhöhung“, dafs eine Temperaturerhöhung proportional ist einer Vermehrung der inneren Energie (Constanz der specifischen Wärme vorausgesetzt, die ja auch im Allgemeinen erfüllt ist). Nun kann zwar diese Vermehrung der inneren Energie sowohl in Vermehrung der lebendigen Kraft der Molecularbewegung, als auch in Vermehrung der potentiellen Energie der inneren Molecularkräfte bestehen. Letztere aber giebt es, wie wir in der kinetischen Gastheorie sehen werden, bei einer bestimmten Körperklasse überhaupt nicht, nämlich bei denjenigen Gasen, deren Molekeln nur aus je einem Atom bestehen. Bei diesen können wir daher aussagen, dafs die Vermehrung der lebendigen Kraft der Molecularbewegung der Temperaturerhöhung proportional sei, und es liegt daher nahe, anzunehmen, dafs dies allgemein der Fall sei.¹⁾ Auch BOLTZMANN²⁾ und CLAUSIUS³⁾ sind auf Grund ihrer Ueberlegungen zu dem Resultate gekommen, dafs die lebendige Kraft immer das Mafs der Temperatur sei. Wir wollen deshalb auch darauf ausgehen, unsere für ein monocyclisches System gefundene Gleichung für die neu zugeführte cyclische Energie:

$$dQ = q_6 \cdot dS$$

so umzuformen, dafs als integrierender Nenner von dQ , also als Factor des „Entropie“-Differentials, die lebendige Kraft auftritt.

Diese Umformung können wir in der That vornehmen vermöge der zuvor auseinandergesetzten Eigenschaft, dafs auch jede Function des ursprünglichen S die Bedeutung hat, constant zu bleiben bei „adiabatischen“ Aenderungen, also ebenso als Entropie gewählt werden kann. Es sei \mathfrak{S} eine solche Function des ursprünglichen S . Dann ist umgekehrt auch S Function von \mathfrak{S} , und:

$$dS = \frac{dS}{d\mathfrak{S}} \cdot d\mathfrak{S}$$

und in diesem Sinne:

$$dQ = q_6 \cdot \frac{dS}{d\mathfrak{S}} \cdot d\mathfrak{S}$$

Jetzt ist $q_6 \cdot \frac{dS}{d\mathfrak{S}}$ der integrierende Nenner für dQ geworden.

In Gleichung (21) haben wir eine für die lebendige Kraft von Systemen mit beliebigen inneren cyclischen Bewegungen geltende

¹⁾ Vergl. hierzu die Auseinandersetzung auf Seite 352 über die Nothwendigkeit einer einheitlichen Bedeutung der cyclischen Geschwindigkeit q_6 für verschiedene Körper.

²⁾ Wiener Sitzungsber. 1866; Bd. LIII, Abth. II, p. 195—220.

³⁾ Pogg. Ann. 142, p. 433—461, § 14 u. 15, 1871.

Beziehung gefunden. Unser q_b ist eine nicht-eliminierte cyklische Geschwindigkeit. Für den Fall, daß (wie bei Analogie mit reversiblen thermischen Processen nach § 81 vorausgesetzt werden muß) nur die cyklischen Geschwindigkeiten, oder bei unserem Monocykel nur das eine $q_a = q_b$ endliche Werthe hat, reducirt sich Gleichung (21) auf:

$$-q_b \cdot \frac{\partial H}{\partial q_b} = 2L$$

oder schliesslich bei Einführung von S :

$$q_b \cdot S = 2L$$

Damit erkennen wir, daß, wenn wir setzen:

$$\frac{dS}{d\mathfrak{S}} = \frac{S}{2}$$

wir in der That unser Ziel erreichen, die lebendige Kraft zum integrierenden Nenner von dQ zu machen. Es wird also:

$$d\mathfrak{S} = 2 \cdot \frac{dS}{S}$$

$$\mathfrak{S} = \log S + \text{Const.}$$

Bei dieser Wahl von \mathfrak{S} wird:

$$dQ = q_b \cdot \frac{dS}{d\mathfrak{S}} \cdot d\mathfrak{S} = \frac{1}{2} q_b \cdot S \cdot d\mathfrak{S} = L \cdot d\mathfrak{S}$$

Wir sehen also zunächst allgemein, daß für ein beliebiges monocyklisches System unter allen Umständen die lebendige Kraft als integrierender Nenner gebraucht werden kann für die Arbeit der auf Vermehrung der cyklischen Geschwindigkeit q_b hinwirkenden äußeren Kräfte: $-P_b \cdot q_b \cdot dt = dQ$, von welcher Arbeitszufuhr wir in § 81 annahmen, daß sie in Uebertragung cyklischer Energie von einem fremden System auf das betrachtete bestehe. Im besonderen für die Wärmebewegung würde also die lebendige Kraft der Molecularbewegung der integrierende Nenner für die zugeführte Wärmemenge sein. Aus der hiermit gewonnenen Gleichung:

$$dQ = L \cdot d\mathfrak{S}$$

würde dann für die lebendige Kraft, statt der Temperatur, ganz dieselbe Reihe von Schlussfolgerungen zu ziehen sein, wie in § 53 auf Seite 221/222, wo nach Ableitung der Gleichung des zweiten Hauptsatzes:

$$dQ = \vartheta \cdot dS$$

die ganze Reihe von Schlusfolgerungen umgekehrt wurde, und aus der Voraussetzung dieser Gleichung das CARNOT-CLAUSIUS'sche Princip gefolgert wurde, daß Wärme nicht von selbst von einem kälteren zu einem heißeren Körper übergehen könne, sondern immer nur vom wärmeren zum kühleren, welches Princip mit der beschränkten Verwandlungsfähigkeit der Wärme gleichbedeutend ist.¹⁾ Durch die Betrachtung der monocyclischen Systeme verliert jenes Princip also seinen Charakter als ein lediglich aus der Erfahrung für die Wärmerscheinungen gefolgertes Princip und erscheint als ein besonderer Fall eines für alle jene Systeme aus den allgemeinen Principien der Mechanik herleitbaren Satzes. Bei der Herleitung dieses Satzes mußte angenommen werden, daß die dem betrachteten System neu zugeführte cyclische Energie $dQ = -P_b \cdot q_b \cdot dt$ vorher schon als cyclische Energie in einem anderen Systeme vorhanden war; und daß sie so langsam zugeführt werde, daß q_b sich nur langsam ändere, und ebenso dann die mit einer Aenderung von q_b verknüpften Aenderungen der nicht-cyclischen p_a so langsam geschehen, daß die q_a vernachlässigt werden konnten. Damit eine derartige Ueberführung von cyclischer Energie stattfindet, müssen die beiden Systeme

¹⁾ Wesentlich ist, daß in der auf die Masseneinheit bezogenen Gleichung des 2. Hauptsatzes der Thermodynamik $dQ = \vartheta \cdot dS$ der integrierende Nenner ϑ unabhängig ist von der Beschaffenheit des Körpers. Die Gleichung eines Monocykels $dQ = L \cdot d\mathcal{S}$ gilt für das ganze System, nicht für die Masseneinheit. Also wäre das L zunächst proportional der Masse des Systems und würde also für verschiedene Quantitäten derselben Substanz bei derselben Temperatur verschiedene Werthe haben. Damit es für solche gleiche Werthe erhält, kann man auch die Gleichung $dQ = L \cdot d\mathcal{S}$ auf die Masseneinheit beziehen, oder wenigstens bei derselben Substanz stets auf dieselbe Masse. Es bleibt aber dann noch dahingestellt ob bei anderen Substanzen das L auch für dieselbe Masse zu nehmen ist, wie bei jener ersten. Die kinetische Gastheorie zeigt, daß unter L jedesmal die mittlere lebendige Kraft je eines Atoms (oder auch Grammatoms) zu verstehen ist; diese ist dann in der That nur von der Temperatur abhängig und ihr proportional. HELMHOLTZ weist auf diese Schwierigkeit hin an einer Stelle in seinen „Principien der Statik monocyclischer Systeme, 2. Aufsatz; BORCHARDT-CRELLE's Journal für die reine und angewandte Mathematik Bd. 97, 1884, p. 325; Wissensshaftl. Abhandl. Bd. III, p. 188: „... Dann enthält $\sqrt{\vartheta}$ von veränderlichen Gröößen nur ... eine Wegggeschwindigkeit. In der That wird bei gleichbleibender Beschaffenheit des Gases $\sqrt{\vartheta}$ durch eine solche gemessen. Für Vergleichung verschiedener Gase wird allerdings ϑ durch die lebendige Kraft eines Atoms $m q^2$, nicht q^2 , bestimmt.“ In der Vorlesung hat er diese Frage nicht berührt. Vergl. auch den 1. Aufsatz, CRELLE's Journ. ebenda p. 136, 137; Wissensch. Abh. III, p. 157, 158; sowie die Anm. 2, Wissensch. Abh. III, p. 226, veranlaßt durch einen Einwand von BOLZMANN, den HELMHOLTZ als berechtigt anerkennt. A. d. H.

in gewisser Weise mit einander verbunden werden; in einer Weise, die dem Wärmeübergang bei sehr nahe gleichen Temperaturen entspricht. Dies wird im folgenden Paragraphen behandelt.

§ 85. Koppelung zweier monocyclischer Systeme. Umwandlung von cyclischer Energie in äußere Arbeit.

Wir wollen jetzt allgemein für monocyclische Systeme nachweisen, daß dem integrierenden Nenner L dieselbe Eigenschaft zukommt, die für die Definition von Temperaturgleichheit aus der Leitung und Strahlung maßgebend ist, daß nämlich zwei Systeme, für welche¹⁾ L denselben Werth hat, miteinander verbunden werden können zu einem gemeinsamen, in welchem sich die cyclischen Bewegungen der beiden einzelnen ungestört erhalten, und welches „gekoppelte“ System dann ebenfalls denselben Werth des integrierenden Nenners hat. Es sei für den einen Körper die Zunahme seiner inneren Energie U_1 bei irgend einem (reversiblen) Prozesse:

$$dU_1 = - \sum_{\alpha} P_{1\alpha} \cdot dp_{1\alpha} + L \cdot d\mathfrak{S}_1$$

Für den anderen:

$$dU_2 = - \sum_{\alpha} P_{2\alpha} \cdot dp_{2\alpha} + L \cdot d\mathfrak{S}_2$$

Dann ergibt die Addition:

$$d(U_1 + U_2) = - \sum_{\alpha} P_{1 \text{ oder } 2, \alpha} \cdot dp_{1 \text{ oder } 2, \alpha} + L \cdot d(\mathfrak{S}_1 + \mathfrak{S}_2)$$

Wir erhalten also für das aus beiden einzelnen Körpern zusammengesetzte System in diesem Falle der Gleichheit der beiden L -Werthe eine Energiegleichung, die denen jedes einzeln genommen vollkommen entspricht; $(U_1 + U_2)$ ist die Gesamtenergie U des gekoppelten Systems, $\sum_{\alpha} P_{1 \text{ oder } 2} \cdot dp_{1 \text{ oder } 2}$ ist die insgesamt nach außen abgegebene Arbeit. $(\mathfrak{S}_1 + \mathfrak{S}_2)$ wird die Gesamtentropie \mathfrak{S} des Systems; $L \cdot d\mathfrak{S}$ wird gleich $dQ_1 + dQ_2$ der insgesamt zugeführten Wärmemenge und L also ebenfalls deren integrierender Nenner. Letzterer zeigt also dasselbe Verhalten wie die Temperatur bei der Vereinigung zweier gleich warmer Systeme zu einem einzigen, welche Vereinigung in thermischer Beziehung durch bloße Berührung oder freie gegenseitige Zustrahlung erreicht wird. Bei zwei gleichen rotirenden Kreiseln würde eine solche Koppelung z. B. durch Verbindung ihrer Axen

¹⁾ Bezogen auf gleiche Quantitäten derselben Substanz, oder auf gleiche Atomzahlen verschiedener Substanzen; siehe die vorhergehende Anmerkung.

möglich sein zu einer Zeit, wo beide gleiche Drehungsgeschwindigkeit haben; mit deren gemeinschaftlichem Werth rotiren sie dann zusammen weiter, und wenn man dann durch Einwirkung irgend welcher Kräfte die Drehungsgeschwindigkeit des einen verändert, so muß die des mit ihm gekoppelten anderen sich in derselben Weise ändern. Ganz so verhalten sich auch zwei gleich warme Körper, die miteinander in Berührung gebracht werden, in Bezug auf die Temperatur bei nachfolgenden Aenderungen derselben. Tragen die rotirenden Kreisel Schwungkugeln, so kommt es für die Möglichkeit der Koppelung nicht auf Gleich- oder Verschiedenheit der potentiellen Energie der auf diese Schwungkugeln wirkenden Kräfte an, sondern nur auf die Gleichheit der cyklischen Geschwindigkeiten bezw. der L -Werthe. Entsprechend ist Wärmegleichgewicht bei der Berührung zweier Körper vorhanden, wenn die lebendige Kraft der Molekularbewegung¹⁾ für beide gleichen Werth hat, ganz unabhängig von Verschiedenheiten der potentiellen Energie der Molecularkräfte, wie sie z. B. bei Verschiedenheit des Aggregatzustandes ein und derselben Substanz vorhanden ist und durch die latente Wärme gemessen wird.

Schließlich wollen wir noch den Mechanismus der Umwandlung von innerer Energie in äußere Arbeit näher ins Auge fassen. Die Axe eines rotirenden Kreisels sei mit Schwungkugeln versehen, auf welche eine äußere Kraft ($-P_a$) wirke. Es sei etwa, wie beim Centrifugalregulator, eine Verbindung von den Stangen der Schwungkugeln zu einem Ring, der die Axe umgiebt, hergestellt, so daß dieser Ring gehoben wird, wenn die Rotationsgeschwindigkeit zunimmt und die Schwungkugeln in Folge der vergrößerten Centrifugalkraft weiter von der Axe entfernt werden. An dem Ring sei dann eine Wagschale befestigt, auf welche veränderliche Gewichte aufgesetzt werden können. Das ganze an den Schwungkugeln ziehende Gewicht ist dann die äußere Kraft ($-P_a$); der Zug, mit dem umgekehrt die rotirenden Schwungkugeln dieses Gesamtgewicht in die Höhe ziehen, ist $+P_a$. Wenn letzterer Zug thatsächlich eine Hebung um dp_a bewirkt, so ist $P_a dp_a$ die vom System geleistete äußere Arbeit. Eine solche wirkliche Hebung können wir erreichen, indem wir die auf der Wagschale befindlichen Gewichte (continuirlich) vermindern; dann wird der Rest in die Höhe gehoben. Gleichzeitig wird dann durch die Vergrößerung des Abstandes der Schwung-

¹⁾ Im Sinne der Anmerkung auf voriger Seite.

kugeln von der Axe die Drehungsgeschwindigkeit vermindert. Es findet Umwandlung von lebendiger Kraft der cyklischen Bewegung in äufere Arbeit statt, und zwar in einer Weise, die einer reversiblen der Thermodynamik entspricht. Der Procefs würde einem adiabatischen entsprechen, bei Vornahme in dem beschriebenen Sinne z. B. der Ausdehnung eines Gases mit Arbeitsabgabe $p dv$ nach aufsen und gleichzeitiger Abkühlung.

Die zweite Möglichkeit, Wärmeenergie reversibel in äufere Arbeit zu verwandeln, besteht in isothermer Wärmezufuhr z. B. zu einem sich dabei ausdehnenden Gase. Dabei muß Berührung des letzteren hergestellt werden mit einem sehr grofsen, nur unendlich wenig heifseren Wärmereservoir. Dieser Berührung würde die Koppelung zweier Kreisel in der zu Anfang dieses Paragraphen auseinandergesetzten Weise entsprechen. Bei zwei gleichen Kreiseln könnte diese Koppelung bei gleicher Rotationsgeschwindigkeit geschehen. Allgemein aber wäre zu verlangen, dafs sie bei gleichen Werthen der lebendigen Kraft L geschieht, wie wir oben als einer isothermen Vereinigung zweier Systeme entsprechend erkannten. Eine solche Koppelung will ich der Kürze halber „isomere“ Koppelung nennen, von ἴσον μέρειον, gleicher Nenner; weil bei ihr die integrirenden Nenner L von dQ , entsprechend der Temperatur, für beide Kreisel gleiche Werthe haben. Eine derartige isomere Koppelung kann z. B. ausgeführt werden durch indirecte Verbindung der Axen beider Kreisel vermittelt eines Mechanismus vom richtigen Uebersetzungsverhältnifs. Bringt man mit einem Kreisel von sehr grofser Masse in isomere Koppelung einen zweiten Kreisel mit Schwungkugeln und dem an ihnen befestigten beschriebenen Apparat, welcher zweite Kreisel einen nur überaus wenig kleineren Werth des L hat, so geht Rotationsenergie auf letzteren Kreisel über, hebt die Gewichte und wird also in äufere Arbeit verwandelt.

Wenn wir, analog dem heifseren Wärmereservoir und dem Refrigerator in CARNOT'S Kreisprocefs, zwei Kreisel von sehr grofser Masse, einen schneller und einen langsamer laufenden zur Verfügung haben, so können wir unter Benutzung des Kreisels mit Schwungkugeln in reversibler Weise dem schneller laufenden grofsen Kreisel cyklische Energie entnehmen, einen Theil derselben an den langsamer laufenden abgeben, während wir den Rest als äufere Arbeit gewinnen. Die Gröfse dieses Restes wäre dann in derselben Weise durch die lebendigen Kräfte der beiden grofsen Kreisel als integrirende Nenner gegeben, wie durch die Temperaturen des Reservoirs bei CARNOT bezw. CLAUSIUS.

Bei den rotirenden Kreiseln gäbe es nun auch noch andere Mechanismen, durch die eine Verwandlung von cyklischer Energie in äufere Arbeit bewirkt würde.¹⁾ Durch Zwischenschaltung von Uebersetzungsrädern o. ä. gäbe es auch noch andere Möglichkeiten der Koppelung zweier Kreisel, als der isomoren. Um die Analogie der Kreisel mit der Wärmebewegung vollständig zu haben, müssen wir von derartigen Mechanismen absehen, und vielmehr die Grundvoraussetzung hinzufügen, dafs „wir kein anderes Mittel haben, direct auf die innere Bewegung der gegebenen monocyclischen Systeme zu wirken, als durch isomere Koppelung mit anderen Systemen, und dafs für jedes einzelne der koppelbaren Systeme ein einziger bestimmter integrierender Nenner besteht, welcher die ungestörte Koppelung mit dem gleich grofsen Nenner eines anderen Systems zuläfst, wie dies in den oben angeführten Beispielen von Kreiseln der Fall sein würde.

Dafs wir die Wärmebewegung der Atome nicht directer angreifen und verwandeln können, als es der Fall ist, hängt doch auch nur davon ab, dafs wir unsere Einwirkungen nicht auf bestimmte, in bestimmter Richtung vorgehende Atome isoliren können, sondern nothwendig immer alle eines bestimmten Raumbezirkes gleichmäfsig treffen müssen. Es beruht nur auf der Beschränkung der uns zu Gebote stehenden Methoden, und nicht im Wesen der Bewegung. Eben deshalb dürfen wir ähnliche Beschränkungen unseres Eingreifens auch für die hier besprochenen analogen Fälle voraussetzen, ohne die Natur des Problems zu verändern.“ Wenn wir uns in dieser Weise Beschränkung auf isomere Koppelungen auferlegen, so wird, wie nunmehr aus der Gesammtheit der Auseinandersetzungen dieses Abschnittes ersichtlich ist, das Verhalten der cyklischen Systeme in jeder Beziehung analog dem Verhalten warmer Körper, wobei die lebendige Kraft der inneren cyclischen Bewegung die der Temperatur entsprechende Gröfse ist, letzteres insbesondere auch in Bezug auf das durch den zweiten Hauptsatz ausgesprochene Gesetz für die beschränkte Verwandelbarkeit von innerer Energie in äufere Arbeit.²⁾

¹⁾ Man könnte z. B. von einem bestimmten Augenblicke an den Kreisel vermittelst eines sich auf seiner Axe aufwickelnden Fadens eine vorher ungespannte Spiralfeder spannen lassen, so lange, bis die ganze Rotationsenergie in Spannkraft der Feder umgesetzt ist.
A. d. H.

²⁾ Die Auseinandersetzungen des letzten Paragraphen hat HELMHOLTZ in der Vorlesung nur kurz angedeutet. Im Vorstehenden sind diese Andeutungen unter Zuhülfenahme seines Notizbuches ausgeführt. Die obige in Anführungs-

Zweiter Abschnitt.

Kinetische Gastheorie.

Erstes Kapitel.

Elemente der Theorie.

§ 86. Grundlegende Vorstellungen.

Dafs die Analogie mit den monocyclischen Systemen nur dann die Eigenthümlichkeiten der Wärmebewegung erklären kann, wenn man eine beschränkte Angreifbarkeit der letzteren annimmt, darauf wurden wir gerade am Schlufs des vorigen Kapitels wieder unabweisbar hingeführt. Die Begründung ist darin zu suchen, dafs die Wärmebewegung eine unregelmäßige Bewegung einer ungeheuren Anzahl von Atomen ist, deren jedes sich unabhängig von seinen Nachbarn bewegt, so dafs zwischen den nächst benachbarten Atomen sowohl in Bezug auf Gröfse der resultirenden Geschwindigkeit, als auch auf die Richtung ihrer Bewegung keinerlei Uebereinstimmung herrscht. Bei der ungeheuren Anzahl von Atomen werden aber in Bezug auf den mittleren Zustand je eines Atoms die Unregelmäßigkeiten für die einzelnen verschwinden; denn irgend eine bestimmte Phase der Bewegung eines einzelnen Atoms wird bei deren außerordentlich großer Gesamtzahl in jedem Augenblick immer noch an zahlreichen Stellen gerade bei einem Atome auftreten. Die Gesamtwirkung der ganzen Bewegung ist daher so, als ob alle Atome denselben mittleren Bewegungszustand hätten. In Folge dessen wird auch — bei unveränderter Temperatur — die lebendige Kraft der Molecularbewegung und die potentielle Energie der zwischen den einzelnen Atomen wirkenden Kräfte einen constanten Werth behalten; und darin liegt die Uebereinstimmung mit den monocyclischen Bewegungen. Indem wir soeben von potentieller Energie sprachen, nahmen wir stillschweigend an, dafs die Atomkräfte conservative

zeichnen eingeschlossene Stelle ist seinen „Principien der Statik monocyclischer Systeme,“ erster Aufsatz, CRELLE'S Journal l. c. p. 136; Wissenschaftl. Abh. III, p. 157, entnommen. Gar nicht erwähnt hat HELMHOLTZ die Reciprocitätsgesetze, die er aber in der Vorlesung über Mechanik gebracht hat; siehe Bd. I, § 79; insbesondere die Sätze zur Thermodynamik, ebenda p. 379, Nr. 4 und 5; p. 380 Nr. 6.

A. d. H.

seien, wozu wir nach allen beobachteten Energieumsetzungen allen Grund haben; wahrscheinlich sind es Anziehungs- oder Abstofsungskräfte der einzelnen Atome untereinander, die eine beliebige Function von deren gegenseitiger Entfernung sein können. An eine vollständige Behandlung der Bewegung der einzelnen Atome unter dem Einfluss dieser Kräfte ist gar nicht zu denken; kann man doch schon nicht einmal die Bewegungsgleichungen des „Dreikörperproblems“ vollständig integrieren, geschweige denn der überaus vielen Atome. Denn mit solchen müssen wir rechnen, selbst wenn wir auch nur die Wärmebewegung in einem einzigen Wassertropfen behandeln wollen; nach den wahrscheinlichsten Schätzungen über die Gröfse der Atome, wie sie z. B. Sir WILLIAM THOMSON ausgeführt hat, kommt heraus, dafs, wenn man sich den Wassertropfen auf die Gröfse des ganzen Erdballes vergrößert dächte, die einzelnen Atome etwa von der Gröfse einer Erbse vorzustellen wären.

Für die gleichförmigen Mittelwerthe der Bewegungswirkungen haben sich nun bisher nur für einen Aggregatzustand aus einer verhältnifsmäfsig einfachen Theorie derselben fast alle empirisch beobachteten Gesetze des thermischen Verhaltens herleiten lassen; nämlich für die Wärmebewegung der Gase. Den ersten Versuch hierzu hat DANIELL BERNOULLI gemacht; der Engländer WATERSTON hat im Jahre 1845 der Royal Society zu London eine Gastheorie eingereicht, die unveröffentlicht blieb;¹⁾ bekannt geworden ist dann aber die vollständig durchgeführte Theorie des Berliner Gymnasiallehrers KRÖNIG, die von CLAUSIUS aufgenommen wurde. Nach ihnen beruhen die den Gasen eigenthümlichen Eigenschaften wesentlich darauf, dafs die Gase aus Atomen bestehen — oder richtiger aus Molekeln, die meistens aus je 2 Atomen zusammengesetzt sind; sagen wir daher bis auf Weiteres: aus Partikeln, — welche sich mit sehr grofser Geschwindigkeit fortbewegen; indem sie zu vielen sehr schnell hintereinander gegen die sie einschließenden Wände anstofsen, bringen sie den Druck auf diese hervor. Die Kräfte, welche die Partikeln eines Gases untereinander ausüben, sind verschwindend gering; zwar nicht bewiesen, aber doch wahrscheinlich wird dies dadurch, dafs bei allen Gasen die Ausdehnung durch Erwärmung dieselbe ist; entweder müfste man nun annehmen, dafs die Kräfte der Molekeln aufeinander unabhängig wären von der Be-

¹⁾ Veröffentlicht 1892 in den Philos. Transact. 183, A, p. 1—79, durch Lord RAYLEIGH. A. d. H.

schaffenheit des Gases: was unwahrscheinlich ist; oder man nimmt als wahrscheinlicher an, daß überhaupt keine Kräfte zwischen Gasmolekeln wirken. Daß letzteres (nahezu) zutrifft, wird bewiesen durch den GAY-LUSSAC'schen Versuch (Seite 183 u. 184, s. auch im Folgenden Seite 410, Anm. 1), dem zu Folge bei Gasen durch Vergrößerung des Abstandes ihrer Molekeln von einander keine innere Arbeitsleistung stattfindet. Nun sind bei den Gasen, wie ihre geringe Dichtigkeit beweist, die gegenseitigen Abstände der Molekeln groß; und es liegt daher nahe anzunehmen, daß gerade in Folge dieses Umstandes auch keine Cohäsionskräfte mehr zwischen ihnen thätig sind. In der That: erst wenn man durch Compression und Temperaturerniedrigung die Molekeln einander nähert, treten merkbare Kräfte zwischen ihnen auf, und schließlicly hört dann auch der gasförmige Zustand auf, und es tritt Verflüssigung ein.

Wenn nun auf die Gasmolekeln keine Kräfte wirken, so bewegen sie sich mit constanten Geschwindigkeiten und unveränderten Richtungen geradeaus fort. Zwar werden sie in ihrem Wege mit anderen Molekeln zusammenprallen; aber die Dauer einer solchen Collision, während deren sich die Molekeln so nahe kommen, daß sie auf einander wirken, ist doch sehr klein gegenüber den Zeiten, während welcher sie sich ungestört geradeaus bewegen; in Folge dessen wird durch die Collisionen nicht merklich etwas daran geändert, daß die Gasmolekeln im Großen und Ganzen keine Kräfte aufeinander ausüben.

§ 87. Ableitung der Gasgesetze bei Vernachlässigung der Zusammenstöße.

Indem wir vorläufig von den gegenseitigen Zusammenstößen völlig absehen, wollen wir zeigen, wie aus den entwickelten Grundvorstellungen die Gasgesetze sich ergeben. Das betrachtete Gas erfülle ein Parallelepiped, dessen Kanten in der x - bzw. y - bzw. z -Richtung die Längen a , b , c haben mögen. Alle denkbaren Bewegungsrichtungen sollen vollkommen gleichmäßig vorkommen. Wir betrachten zunächst eine Partikel, die sich nur in der x -Richtung bewege. Wenn u die Geschwindigkeit ist, so wird die Länge a in der x -Richtung des Parallelepipeds während der Zeit $\frac{a}{u}$ durchlaufen, und eine Partikel braucht zum Hin- und Hergang die Zeit $\frac{2a}{u}$, in welchem Intervalle also die Stöße dieser Molekel gegen die

eine der senkrecht zur x -Axe gelegenen Flächen sich wiederholen. Die Zahl dieser Stöße ist pro Zeiteinheit mithin:

$$\frac{u}{2a}$$

Die Partikel kommt mit der Bewegungsquantität mu zu der Wand heran; die Einwirkung der Wand auf sie besteht darin, diese Bewegungsquantität zunächst zu vernichten, und dann — vollkommene Elasticität vorausgesetzt — der Partikel die entgegengesetzt gerichtete gleich grose Bewegungsquantität zu ertheilen; kommt sie also mit $+mu$ an, so prallt sie mit $-mu$ zurück und die Gesamtänderung der Bewegungsquantität ist gleich $2mu$. Bei jedem Anprall wirkt also die Wand auf eine Partikel mit dieser Aenderung der Bewegungsquantität; bei den an Zahl $\left(\frac{u}{2a}\right)$ während der Zeiteinheit betragenden Stößen dieser selben Partikel gegen die Wand ist die Summe der erzeugten Bewegungsquantitätsänderungen gleich:

$$\left(\frac{u}{2a}\right) \cdot 2mu = \frac{mu^2}{a} \quad (25)$$

Aenderung der Bewegungsquantität pro Zeiteinheit, das heist: Produkt aus Masse und Beschleunigung ist aber das Mafs der Kraft, in diesem Falle derjenigen der Wand auf die eine Partikel. Für die sämmtlichen in der x -Richtung hin- und herfahrenden Theilchen wird diese Kraft der Wand:

$$\sum \frac{mu^3}{a} \quad (25a)$$

Diese Kraft wäre zunächst als Summe von lauter Momentankräften discontinuirlich; bei der ungeheuer grosen Anzahl von Partikeln folgen die einzelnen Stöße aber überaus schnell aufeinander, so dafs die Kraft continuirlich wird.

Die entwickelte Schlufsweise können wir sogleich verallgemeinern. Wir nehmen beliebige Bewegungsrichtung einer Partikel in dem Parallelepiped an, und u sei die x -Componente ihrer Geschwindigkeit. Dann wird durch zwischen zeitliches Anprallen an eine andere als die betrachtete Wand Nichts daran geändert, dafs die Zahl der Stöße gegen letztere pro Zeiteinheit $\left(\frac{u}{2a}\right)$ beträgt. Denn durch Anprall gegen die anderen Wände, die der x -Axe parallel sind, wird zwar die y - oder die x -Componente der Geschwindigkeit umgekehrt; die x -Componente aber behält ihren Werth u . Gleichung

(25) bleibt also bestehen und ebenso, daß die Kraft der Wand gegen die anprallenden Theilchen gleich ist:

$$\sum \frac{m u^2}{a} \quad (25a)$$

wo u für die verschiedenen Theilchen verschiedene Werthe haben kann. Nun ist $b c$ die Größe der betrachteten Fläche senkrecht zur x -Axe, und da die Kraft der Wand in einem Gegendruck gegen den Druck der anprallenden Partikeln besteht, ist dieser Gegendruck p bezogen auf die Flächeneinheit gleich dem oben gefundenen Werthe dividirt durch die Fläche, also:

$$p = \frac{\sum m u^2}{a b c}$$

Die lebendige Kraft aller Partikeln ist gleich:

$$\frac{1}{2} \sum m (u^2 + v^2 + w^2) = \frac{1}{2} (\sum m u^2 + \sum m v^2 + \sum m w^2)$$

Wenn nun alle Geschwindigkeitsrichtungen vollkommen gleichberechtigt vorkommen, so ist:

$$\sum m u^2 = \sum m v^2 = \sum m w^2$$

und wenn die gesammte lebendige Kraft mit L bezeichnet wird:

$$L = \frac{2}{3} \sum m u^2 \quad (26)$$

Führen wir noch für das Volumen $a b c$ des betrachteten Parallelepipeds die Bezeichnung v ein, so wird schliesslich:

$$p v = \frac{2}{3} L \quad (27)$$

Machen wir jetzt noch die uns von der Betrachtung der cyklischen Systeme her bereits motivirte Annahme, daß die lebendige Kraft der Molecularbewegung der absoluten Temperatur proportional sei, so haben wir in vorstehender Gleichung das combinirte BOYLE-MARIOTTE'sche und GAY-LUSSAC'sche Gesetz gewonnen.¹⁾

Weiter kommen wir durch die Theorie zunächst nicht; welcher Proportionalitätsfactor in die Beziehung zwischen L und der Temperatur eintritt, können wir erst erkennen, wenn wir näher untersuchen, wie die einzelnen Grade der Geschwindigkeit, die verschiedenen Werthe von u , v , w vertheilt sind zwischen den Partikeln. Diese

¹⁾ CLAUSIUS hat gezeigt, wie sich die Gleichung (27) ohne jede besondere Voraussetzung über die Molecularbewegung in Bezug auf Zusammenstöße u. ä. als Consequenz seines Virialsatzes ergibt. Siehe: Sitz.-Ber. Niederrhein. Ges. Bonn 27, p. 114, 1870; Pogg. Ann. 141, p. 125, 1870; Jubelbd. p. 411, 1874.

Vertheilung muß dann weiterhin offenbar eine solche sein, daß sie durch die Zusammenstöße der Partikeln unter einander nicht geändert wird. Deshalb, und weil wir ja auch bei der Ableitung der Gleichung (27) noch keine Rücksicht genommen haben darauf, daß die Partikeln unterwegs zusammenprallen, müssen wir uns weiter die Gesetze dieser Collisionen klar machen, durch welche die Partikeln die Richtung ihres Weges und auch die Größe ihrer Geschwindigkeit ändern. Die jetzt noch fehlende Verallgemeinerung der Gültigkeit der Gleichung (27) werden wir dann auf Seite 384, und auf Seite 400 ff. nachholen.

§ 88. Berechnung der Geschwindigkeit der Partikeln.

Wenn wir die Gleichung (27) auch noch nicht einwandfrei begründet haben, können wir sie doch schon benutzen, um die mittlere resultirende Geschwindigkeit c der Wärmebewegung zu berechnen. Wenn wir allen Partikeln diese mittlere absolute Geschwindigkeit c beigelegt denken, so wird:

$$L = \frac{\sum m}{2} \cdot c^2$$

Wenden wir die Gleichung (27) auf die Masseneinheit eines Gases an, so ist $\sum m = 1$, und wie in der Thermodynamik:

$$p v = R \cdot \vartheta$$

Für R setzen wir seinen Zahlenwerth aus der Anmerkung zu Seite 196 ein:

$$R = \frac{29,26}{d} \cdot g$$

wo d die Dichtigkeit des betreffenden Gases bezogen auf diejenige der Luft, und g die Schwerebeschleunigung = 9,809 m/sec² bedeutet. Die Gleichung (27):

$$p v = \frac{2}{3} L$$

ergiebt daher:

$$\frac{29,26 \cdot 9,809}{d} \cdot \vartheta = \frac{1}{3} c^2$$

oder:

$$c = \sqrt{\frac{3 \cdot 29,26 \cdot 9,809}{d} \cdot \vartheta} \frac{\text{m}}{\text{sec}}$$

Für 0° C ist $\vartheta = 273$ zu setzen, und für Luft, für welche $d = 1$ ist, wird also:

$$c = \sqrt{3 \cdot 29,26 \cdot 9,809 \cdot 273} = 485 \frac{\text{m}}{\text{sec}}$$

Für andere Gase wird bei 0° C:

$$c = \frac{485}{\sqrt{d}} \cdot \frac{m}{\text{sec}}$$

und es folgt z. B. noch für:

Sauerstoff	461	m	pro	Secunde
Stickstoff	492	„	„	„
Kohlensäure	393	„	„	„
Wasserstoff	1842	„	„	„

Das sind enorm große Geschwindigkeiten schon bei 0° C, größer als diejenigen von Flintenkugeln, und sie wachsen noch bei Erwärmung proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur. Aber die große Häufigkeit der Zusammenstöße mit anderen Partikeln hat zur Folge, daß nur ungemein kurze Wege mit jenen Geschwindigkeiten geradeaus zurückgelegt werden.

Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß die berechneten Zahlen ihrer Herleitung gemäß die Geschwindigkeiten derjenigen Partikeln angeben, welche den Mittelwerth der lebenden Kraft in sich haben. Es ist die Quadratwurzel aus dem Mittelwerth des c^2 ; der mittlere absolute Werth von c selbst würde sich etwas verschieden ergeben; wir würden ihn erst berechnen können, wenn wir das Vertheilungsgesetz der einzelnen Werthe von c unter die Partikeln kennen. Es kommt aber auf diesen unbedeutenden Unterschied hier nicht an.

Zweites Kapitel.

Mechanik der Zusammenstöße.

§ 89. Allgemeines über die Zusammenstöße der Partikeln untereinander.

Zur Annahme solcher am Schlusse der vorigen Paragraphen besprochenen und zwar häufig eintretenden Collisionen nöthigen uns unter anderen die Thatsachen, daß zwei übereinandergeschichtete Gase sich nicht mit großer Schnelligkeit mischen, sondern zur Diffusion ihre Zeit brauchen; und daß scharfbegrenzte Luftströme existiren, also deren bewegte Partikeln nicht mit langen Wegen seitlich herausfahrend die Ruhe der umgebenden Luft stören. Die Gasmolekeln dürfen also keineswegs als nahezu ausdehnungslos angesehen werden, was nur dann erlaubt wäre, wenn die Zusammenstöße untereinander sich in den beobachteten Erscheinungen in keinerlei Weise geltend machen würden. KRÖNIG hatte ursprünglich die Theorie in der

Weise durchgeführt, daß er die herum fliegenden Gaspartikeln verglich mit elastischen Kugeln; dann kamen in der That Collisionen vor, auf die er die Gesetze des Stofses elastischer Kugeln anwendete. CLAUSIUS hat nachher gezeigt, daß es nicht nöthig ist, sich auf die Vorstellung des elastischen Stofses zu beschränken, sondern daß die Gaspartikeln ganz in derselben Weise sich bewegen werden, wenn sie, sobald sie in große Nähe gekommen sind, mit sehr starken anziehenden oder abstofsenden Kräften auf einander einwirken. Denn einerseits, wenn zwei kuglige elastische Bälle, indem sie sich fortbewegen, irgendwie zusammenstoßen, so fliegen sie wieder von einander ab; die Mechanik des Stofses ergibt sich dadurch, daß man sich die Tangentialebene für die Berührungspunkte der Kugeln gelegt denkt. Sie nähern sich zu Anfang dieser Tangentialebene, in welcher sie zusammenstoßen; für den Augenblick des Stofses zerlegt man dann ihre Geschwindigkeiten am besten in Componenten, deren je eine senkrecht ist zur Tangentialebene, oder deren Richtung zusammenfällt, wenn es Kugeln sind, mit der Verbindungslinie ihrer Mittelpunkte. Je zwei andere Geschwindigkeitscomponenten liegen in der Tangentialebene selbst; in Bezug auf diese anderen Componentenpaare der Geschwindigkeiten, die in der Tangentialebene liegen, ergeben sich keine Veränderungen durch den Stofs. Der Stofs bewirkt nur Veränderungen der Geschwindigkeitscomponenten senkrecht zur Tangentialebene; nach dem Stofse werden sich die beiden Kugeln wieder voneinander trennen, und zwar je nach dem Uebergewicht der einen oder der anderen in die Richtung des Lothes fallenden Bewegungscomponente, oder der einen oder der anderen Masse, werden sie entweder in gleicher Richtung fortgehen können, nur die eine, vorangehende, mit größerer Geschwindigkeit; oder auch nach entgegengesetzten Richtungen aus einander fliegen können. Das war die ursprüngliche Voraussetzung von KRÖNIG. Man kommt aber andererseits genau zu demselben Resultat, wenn man sich die Gaspartikeln denkt als solche Kugeln oder untheilbare Massen, welche auf einander in größerer Entfernung gar nicht wirken; welche aber, wenn sie sehr nahe kommen, in moleculare Distanz, dann mit relativ sehr starken Kräften auf einander wirken, und zwar ist dabei es zunächst wenigstens für die Hauptsächlichungen einerlei, ob man anziehende oder abstofsende Kräfte annimmt. Wenn man anziehende Kräfte hat, so sind die Bewegungen der einen um die andere Partikel oder beider um den gemeinsamen Schwerpunkt ungefähr solche Bewegungen, wie sie stark excentrische Kometen um die Sonne beschreiben. Da wissen wir, daß dergleichen Körper,

die sich mit sehr großen Kräften in der Nähe anziehen, z. B. nach dem NEWTON'schen Gravitationsgesetze Hyperbeln um ihren Schwerpunkt beschreiben, und dann wieder aus einander fliegen, wie in Fig. 37 gezeichnet. Sobald nun die beiden bewegten Körperchen wieder sehr weit abgekommen sind von dem Ort ihres Zusammenstoßes, so daß sie wieder aus dem Bereich der gegenseitigen Kräfte herausgekommen sind, so fallen die entfernteren Theile dieser Hyperbeln mit ihren Asymptoten zusammen; die Bahnen sind also wieder gerade Linien. Ueberhaupt, welches auch das Gesetz der

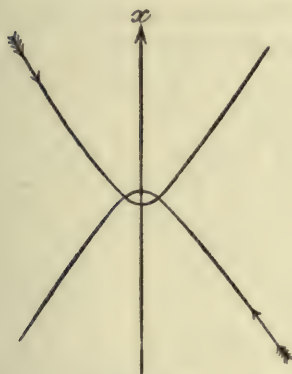


Fig. 37.

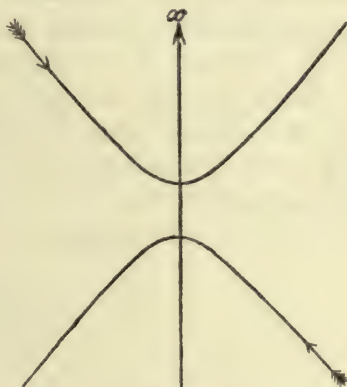


Fig. 38.

Anziehung sei: indem die Theilchen wieder von einander fliegen, werden nothwendig, sobald sie soweit von einander gekommen sind, daß ihre Anziehungskräfte nicht mehr erheblich wirken, ihre Bahnen übergehen in gerade Linien. Andererseits, wenn sie sich gegenseitig abstoßen, so treten ähnliche Bahnen ein; nur werden sie dann gar nicht um den Schwerpunkt herumlaufen, sondern sie werden vor ihm umkehren und werden wieder zurückgehen, wie in Fig. 38 gezeichnet; aber die Folgerung bleibt dieselbe, daß, sobald sie in größerer Entfernung von dem Orte sind, wo sie am nächsten an einander waren, also so weit, daß keine merkliche Einwirkung der abstoßenden Kräfte mehr stattfindet, sie in geraden Linien weitergehen werden.

§ 90. Geschwindigkeitsänderungen durch einen gegenseitigen Zusammenstoß.

Die Gesetze der weiteren Bewegungen zweier Partikeln, nachdem sie in gerade Linien übergegangen sind, kann man immer leicht bestimmen nach den allgemeinen Principien, die bei einer

solchen kurzen Einwirkung irgend zweier bewegter Körper auf einander immer wieder zur Geltung kommen. Das eine ist das allgemeine Princip von der Erhaltung der Bewegung des Schwerpunktes. Die Bewegung des gemeinsamen Schwerpunktes zweier solcher bewegter Theilchen kann nicht geändert werden durch irgend welche Einwirkungen, welche die Körper auf einander ausüben; sie könnte nur geändert werden durch Beeinflussung von äußeren Körpern, die auf die beiden einwirken würden. Die Geschwindigkeit des Schwerpunktes findet man nun nach den allgemeinen Gesetzen der Bewegung einfach folgendermaßen. Für drei rechtwinklige Coordinatrichtungen bezeichnen wir in den geradlinigen anfänglichen Bahnen die Geschwindigkeitscomponenten mit u, v, w für die x -Richtung bezw. die y -Richtung bezw. die z -Richtung, und versehen die auf das eine Theilchen bezüglichen Größen mit dem Index 1, die auf das andere mit 2. Die Massen der beiden Partikeln seien m_1 und m_2 . Dann ist vor der Annäherung die x -Componente der Geschwindigkeit des Schwerpunktes:

$$\frac{m_1 u_1 + m_2 u_2}{m_1 + m_2}$$

und entsprechend die y - und z -Componente. Diese Werthe werden durch keinerlei gegenseitige Einwirkung der beiden Partikeln verändert; weder durch die Thätigkeit anziehender oder abstossender Kräfte bei der Annäherung, noch durch directen Zusammenstoß. Bezeichnen wir die Größen für die geradlinigen Bahnen nach Ablauf der Annäherung mit großen Buchstaben, so würde der Satz von der Erhaltung des Schwerpunktes die Gleichheit der Zähler obigen Ausdrucks vor und nach dem Stoß (im weiteren Sinne), oder Gleichheit der sogenannten Bewegungsmomente des Schwerpunktes ergeben:

$$m_1 u_1 + m_2 u_2 = m_1 U_1 + m_2 U_2 \quad (28)$$

Wozu zwei ebensolche Gleichungen für die beiden anderen Coordinatenrichtungen kommen würden. Eine vierte Gleichung würden wir aus dem Satz von der lebendigen Kraft erhalten. Nun sollten die betrachteten Lagen vor und nach dem Stoße (im weiteren Sinne) außerhalb des Bereiches der gegenseitigen Kraftwirkung der Partikeln liegen, sodafs man also — wenn letztere stets in dieser hinreichenden Entfernung von einander gehalten würden — die eine Lage in die andere ohne Arbeitsleistung überführen könnte. Daraus folgt

dann die Gleichheit der Werthe der lebendigen Kraft vor und nach dem Zusammenstoß:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} m_1 (u_1^2 + v_1^2 + w_1^2) + \frac{1}{2} m_2 (u_2^2 + v_2^2 + w_2^2) = \\ = \frac{1}{2} m_1 (U_1^2 + V_1^2 + W_1^2) + \frac{1}{2} m_2 (U_2^2 + V_2^2 + W_2^2) \end{aligned}$$

Diese Gleichung vereinfacht sich, wenn wir die Coordinatenaxen in ähnlicher Weise zweckmäßig legen, wie vorhin auf S. 378 für den Stoß elastischer Kugeln besprochen. Wir können ihre Richtung nämlich so wählen, daß $v_1 = v_2$ und $w_1 = w_2$ wird. Dies erreichen wir folgendermaßen. Wir bilden die Componenten der relativen Bewegung beider Partikeln gegen einander vor dem Stoße in einem zunächst beliebigen Coordinatensystem; es sind: $(u_1 - u_2)$, $(v_1 - v_2)$, $(w_1 - w_2)$. Sie sollen vom Anfangspunkte aus abgetragen und ihre Resultante gebildet werden; in die Richtung der letzteren verlegen wir alsdann die x -Axe. Dadurch wird $(u_1 - u_2)$ gleich dieser Resultante, während $(v_1 - v_2)$ und $(w_1 - w_2)$ verschwinden. Bei dieser Wahl des Coordinatensystems haben die beiden Partikeln in den y - und z -Richtungen vor dem Stoße keine relative Bewegung gegen einander. Nun kommt es offenbar für die Vorgänge beim „Stoße“ nur auf die relative Bewegung an, nicht auf die absolute, die man doch nicht kennen kann. In Bezug auf die Bewegung in der y - z -Ebene verhalten sich die beiden Partikeln also geradeso, als ob sie keine hätten; der Stoß ändert Nichts an ihr, und nach dem Stoße ist die Bewegung dieselbe wie vor ihm. Es werden also sein:

$$V_1 = v_1 = V_2 = v_2 \quad \text{und} \quad W_1 = w_1 = W_2 = w_2$$

und die Gleichung der lebendigen Kraft vereinfacht sich zu¹⁾ (bei Fortlassung des Factors $\frac{1}{2}$):

$$m_1 u_1^2 + m_2 u_2^2 = m_1 U_1^2 + m_2 U_2^2 \tag{29}$$

¹⁾ Die Gleichung (29) und die ihr entsprechenden für die anderen Geschwindigkeitscomponenten würde man auch ohne die von HELMHOLTZ angeführte specielle Wahl des Coordinatensystems erhalten, wenn man folgende Zerlegung des Satzes von der lebendigen Kraft vornimmt. Sie gilt nur für die Bewegung freier Massenpunkte, deren Differentialgleichungen die mit (113) bezeichneten auf Seite 194 des I. Bandes dieser Vorlesungen sind:

$$m_a \cdot \frac{d^2 x_a}{dt^2} = X_a \tag{113}$$

ohne Hinzutritt der von den Bedingungsgleichungen $\varphi = \text{const}$ u. s. w. herführenden Glieder von der Form: $\lambda \frac{\partial \varphi}{\partial x}$ u. s. w. Wenn letztere, wie in (113)

l. c. fehlen, so erhält man wie dort durch Multiplication mit $\frac{dx_a}{dt}$, aber Addition nur aller auf die x -Bewegung bezüglichen Gleichungen:

Bei der getroffenen Wahl der Coordinatenrichtungen haben die beiden Partikeln eine relative Bewegung zu einander nur in der x -Richtung; in dieser nähern sie sich bis zu einem Maximum des Abstandes, um sich dann wieder von einander zu entfernen. Im Momente der grössten Annäherung oder der Umkehr ist ihre relative Geschwindigkeit auch in der x -Richtung gleich Null; die in diesem Augenblicke noch übrig bleibende gemeinsame x -Geschwindigkeit kann man sich gleich Null gesetzt denken; die beiden Theilchen bewegen sich dann in jenem Augenblicke parallel zu einander und zu der y - z -Ebene; ihre Verbindungslinie oder die Verbindungslinie ihrer Schwerpunkte beim kürzesten Abstand ist also die Richtung der x -Axe. Für die Lage der Bahnen der beiden Theilchen zur x -Axe erhalten wir mithin etwa das Bild von Fig. 37 oder von Fig. 38.

$$\sum m_a \cdot \frac{d^2 x_a}{dt^2} \cdot \frac{d x_a}{dt} = \sum X_a \cdot \frac{d x_a}{dt} \quad (113a)$$

Durch Addition nur aller auf die y -Bewegung, bzw. nur aller auf die x -Bewegung bezüglicher Gleichungen erhält man zwei entsprechende Gleichungen für die y_a und die z_a . Statt (113a) kann man auch schreiben:

$$\frac{d}{dt} \sum \frac{1}{2} m_a \cdot \left(\frac{d x_a}{dt} \right)^2 = \sum X_a \cdot \frac{d x_a}{dt} \quad (114)$$

\sum entweder über alle x_a oder über alle y_a oder über alle z_a . Führen wir nun für die auf die verschiedenen Richtungen bezüglichen Theile der lebendigen Kraft besondere Bezeichnungen ein:

$$L_x = \sum \frac{1}{2} m_a \left(\frac{d x_a}{dt} \right)^2; \quad L_y = \sum \frac{1}{2} m_a \left(\frac{d y_a}{dt} \right)^2; \quad L_z = \sum \frac{1}{2} m_a \left(\frac{d z_a}{dt} \right)^2 \quad (114a)$$

so erhalten wir statt (114b) l. c. jetzt die drei Gleichungen:

$$\frac{d L_x}{dt} = \sum X_a \cdot \frac{d x_a}{dt}$$

$$\frac{d L_y}{dt} = \sum Y_a \cdot \frac{d y_a}{dt}$$

$$\frac{d L_z}{dt} = \sum Z_a \cdot \frac{d z_a}{dt}$$

Die Anwendung der ersten dieser Gleichungen auf das vorliegende Problem des Stofses zweier Partikeln liefert die obige Gleichung (29) ohne specielle Wahl des Coordinatensystems, wozu noch die entsprechenden Gleichungen:

$$m_1 v_1^2 + m_2 v_2^2 = m_1 V_1^2 + m_2 V_2^2$$

$$m_1 w_1^2 + m_2 w_2^2 = m_1 W_1^2 + m_2 W_2^2$$

treten würden.

A. d. H.

Die beiden Gleichungen (28) und (29) wollen wir in der Form schreiben:

$$m_1 \cdot (u_1 - U_1) = m_2 \cdot (U_2 - u_2) \quad (28a)$$

$$m_1 \cdot (u_1^2 - U_1^2) = m_2 \cdot (U_2^2 - u_2^2) \quad (29a)$$

Dividiren wir letztere durch erstere, so bleibt:

$$u_1 + U_1 = u_2 + U_2 \quad (30)$$

In den beiden Gleichungen (28a) und (30) haben wir zwei lineare Gleichungen zur Bestimmung der Geschwindigkeiten U_1 und U_2 nach dem Stosse ausgedrückt durch diejenigen u_1 und u_2 vor demselben. Wir eliminiren U_2 , indem wir (30) mit m_2 multipliciren und (28a) davon abziehen:

$$u_1 \cdot (m_2 - m_1) + U_1 \cdot (m_1 + m_2) = 2 m_2 u_2$$

oder:

$$U_1 = \frac{2 m_2 u_2 + u_1 \cdot (m_1 - m_2)}{m_1 + m_2} \quad (31)$$

Aus der Vertauschbarkeit der Indices 1 und 2 in den Gleichungen (28a) und (30) geht unmittelbar hervor, dafs:

$$U_2 = \frac{2 m_1 u_1 + u_2 \cdot (m_2 - m_1)}{m_1 + m_2} \quad (32)$$

In dieser Weise geben das Princip von der Erhaltung der Bewegung des Schwerpunktes und das von der lebendigen Kraft in allen Fällen dieselben Gleichungen, mögen wir die Zusammenstöße im weiteren Sinne als unter dem Einflusse anziehender oder abstofsender Kräfte, oder als wirkliche Stöße gedacht werden von vollkommen elastischen Körpern, die ja eben dadurch definirt sind, dafs bei ihrem Zusammenstosse keine lebendige Kraft verloren geht.

§ 91. Schlüsse für die Collision zweier gleichartiger und die zweier ungleichartiger Partikeln.

Zunächst wollen wir den einfachen Fall besprechen, dafs die beiden Partikeln gleichartig sind. Dann wird wegen $m_1 = m_2$:

$$U_1 = u_2 \quad \text{und} \quad U_2 = u_1 \quad (33)$$

Die beiden Geschwindigkeiten erscheinen einfach in Folge des Stosses als zwischen den beiden Theilchen 1 und 2 ausgetauscht; ein Resultat, das für den Stofs elastischer Kugeln schon in der Vorlesung über Experimentalphysik gezeigt zu werden pfllegt. An der Vertheilung der Geschwindigkeiten und an dem Mittelwerth der letzteren wird

also schon den allgemeinen mechanischen Principien zufolge durch die Collisionen nichts geändert, wenn es sich um lauter gleiche Partikeln, also um ein chemisch einheitliches Gas handelt. Für diesen Fall ist auch sogleich ersichtlich, daß die Gültigkeit der Gleichung (27) bestehen bleibt auch bei Berücksichtigung der Stöße der Partikeln unter einander. Denn wenn wir die Gleichung (25) aufstellen für zwei Partikeln, so tritt bei der Summation von deren Wirkung in (25a) bei vorhergehendem Zusammenstoß unter einander nur die eine Partikel an Stelle der anderen.

Nicht so einfach liegt dagegen die Sache bei Betrachtung eines Gasgemisches, wie es ja z. B. auch die Luft ist, wo bei den Zusammenstößen einer Sauerstoff- mit einer Stickstoffmolekel $m_1 \leq m_2$ ist. Zwar gilt auch dann noch, daß zwei Molekeln zusammengenommen bei einem je einmaligen Anprall an eine Wand die Bewegungsquantität:

$$2(m_1 u_1 + m_2 u_2)$$

von dieser erhalten, wenn sie vorher nicht mit einander collidiren; und:

$$2(m_1 U_1 + m_2 U_2)$$

wenn sie vorher unter einander collidiren: beide Werthe sind aber nach (28) einander gleich. Dagegen tritt in (25) mit der Bewegungsquantität multiplicirt auch noch die Zahl der Stöße $\frac{u}{2a}$ gegen die Wand auf, und hier ändern sich die Werthe von u durch die Collisionen ungleichartiger Partikeln in complicirterer Weise. Die dort gegebene Ableitung der Gleichung (27) wird also für Gasgemische vorläufig hinfällig.

Die alsdann geltenden durch die allgemeinen Formeln (31) und (32) ausgedrückten Beziehungen lassen sich in folgender Weise veranschaulichen. Wir multipliciren (31) mit $\sqrt{m_1}$ und (32) mit $\sqrt{m_2}$ und schreiben sie:

$$U_1 \sqrt{m_1} = \frac{2\sqrt{m_1 m_2} \cdot (u_2 \sqrt{m_2}) + (m_1 - m_2) \cdot u_1 \sqrt{m_1}}{m_1 + m_2} \quad (34)$$

$$U_2 \sqrt{m_2} = \frac{2\sqrt{m_1 m_2} \cdot (u_1 \sqrt{m_1}) + (m_2 - m_1) \cdot u_2 \sqrt{m_2}}{m_1 + m_2} \quad (35)$$

Wir setzen nun:

$$\frac{2\sqrt{m_1 m_2}}{m_1 + m_2} = \sin \vartheta; \quad \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} = \cos \vartheta$$

Das ist in der That möglich, weil dann identisch $\sin^2 \vartheta + \cos^2 \vartheta = 1$ wird. Ferner führen wir ein:

$$u_1 \sqrt{m_1} = \xi \qquad u_2 \sqrt{m_2} = \eta \qquad (36)$$

$$U_1 \sqrt{m_1} = \Xi \qquad U_2 \sqrt{m_2} = H \qquad (37)$$

Dann werden die Gleichungen (34) und (35):

$$\Xi = \xi \cos \vartheta + \eta \sin \vartheta \qquad (38)$$

$$H = \xi \sin \vartheta - \eta \cos \vartheta \qquad (39)$$

Diese Gleichungen erlauben eine einfache geometrische Interpretation. Wir deuten ξ , η als die Coordinaten eines Punktes P

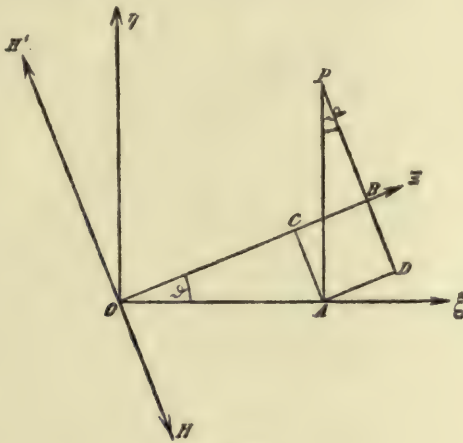


Fig. 39.

(Fig. 39) und führen ein neues, um den Winkel ϑ gedrehtes Coordinatensystem ein, in welchem Ξ , H' die Coordinaten von P seien. Dann ist:

$$OA = \xi \qquad PA = \eta$$

$$OB = \Xi \qquad PB = H'$$

und aus der Figur abzulesen:

$$OB = OC + CB = OC + AD$$

$$PB = PD - BD = PD - CA$$

oder also:

$$\Xi = \xi \cos \vartheta + \eta \sin \vartheta$$

$$H' = \eta \cos \vartheta - \xi \sin \vartheta$$

Die Coordinate Ξ entspricht mithin der Gleichung (38); H' ist = $-H$ der Gleichung (39); H wäre die Ordinate von P für eine der H' -Axe entgegengesetzt gerichtete, wie in der Figur gezeichnet.

Wir haben also gefunden, daß die auf die Zeit vor dem Stofs bezüglichen Gröfsen (36) zu den auf die Zeit nach dem Stofs bezüglichen (37) in derselben Beziehung stehen wie Coordinaten eines Punktes in einem rechtwinkligen Axensystem (ξ, η) zu seinen Coordinaten in einem gedrehten und umgeklappten System (Z, H).

Während bei dem Zusammenstofs zweier gleichartiger Partikeln ohne Weiteres ersichtlich war, daß die Vertheilung der Geschwindigkeiten unter den Partikeln nach Gröfse und Richtung ungeändert blieb, folgt dies beim Zusammenstofs zweier ungleichartiger Partikeln nicht aus den gewonnenen Formeln. Es muß das aber verlangt werden; denn wir bemerken z. B. niemals bei einem in Wärmebewegung befindlichen Gasgemische, etwa bei Luft, daß von selbst irgend eine Richtung besonders ausgezeichnete Eigenschaften darzubieten beginne. Die Vertheilung der verschiedenen Richtungen der Geschwindigkeiten unter den verschiedenartigen Partikeln muß daher eine solche sein, daß die Gleichmäfsigkeit aller Richtungen durch die Zusammenstöße nicht geändert wird. Ferner wird ja zwar die gesammte lebendige Kraft, entsprechend der Temperatur, schon nach den Voraussetzungen nicht durch die Zusammenstöße geändert; aber es könnte doch durch letztere für Gasgemische vorkommen, daß bei ungeändertem Gesamtwert der lebendigen Kraft mehr Theilchen einen mittleren, und weniger Theilchen grofse und kleine Werthe derselben annähmen. Dadurch müfsten in einem sich selbst überlassenen Gasgemische bei unveränderter Temperatur Zustandsänderungen entstehen können, von denen Nichts bekannt ist. Also muß auch die Vertheilung der Gröfse der Geschwindigkeiten eine solche sein, daß sie durch Zusammenstöße zwischen Molekeln von verschiedener Masse nicht geändert wird.

Drittes Kapitel.

Vertheilung der Geschwindigkeiten unter die Partikeln.

§ 92. Das Maxwell'sche Vertheilungsgesetz der Geschwindigkeitscomponenten.

Am Schlusse des vorigen Paragraphen haben wir die Nothwendigkeit erkannt, eine Vertheilung der Geschwindigkeiten unter die Partikeln zu finden, welche bei den Zusammenstößen verschiedenartiger Partikeln unter einander ungeändert bleibt. Ein solches

Gesetz läßt sich nur in der Form aufstellen, daß man für die verschiedenen Grade der Geschwindigkeit u zu finden sucht denjenigen Bruchtheil von der Gesamtzahl der bewegten Partikeln, welche eine Geschwindigkeitscomponente in der x -Richtung haben zwischen den Grenzen u , wo u einen bestimmten Werth bedeute, und einem sehr wenig (um du) größeren Werthe $u + du$. Es würde das in der Wahrscheinlichkeitsrechnung bezeichnet werden als die Wahrscheinlichkeit, daß ein gegebenes Theilchen eine x -Componente der Geschwindigkeit zwischen den Grenzen u einerseits und $u + du$ andererseits hat. Das wird also eine GröÙe sein, die eine Function von u und die ferner proportional der GröÙe des erlaubten Intervalles du ist.

Diese Wahrscheinlichkeit oder was dasselbe ist, jener Bruchtheil der Gesamtzahl, wird also gleich zu setzen sein:

$$P(u) \cdot du$$

wo die Bezeichnung der Function P an „Probabilitas“ erinnere. Für diese Function P hat zuerst MAXWELL einen Ausdruck angegeben, aber eigentlich nicht bewiesen, sondern nur durch Analogie-Betrachtungen gleichsam errathen. Die Ueberlegungen, die er anstellte, waren etwa folgende. Wegen der vollkommenen GleichmäÙigkeit der Vertheilung aller Richtungen der Bewegung muß ein gewisser absoluter Werth von u positiv oder negativ genommen, gleich oft vorkommen. Daraus folgt also, daß die Wahrscheinlichkeit des Intervalles ($-u$) bis $-(u + du)$ ebenso groß sein muß, wie diejenige des Intervalles $+u$ bis $+u + du$; oder P muß eine quadratische Function von u sein. Ferner werden große Werthe von u seltener sein als kleine; denn erstere können sich nur dadurch herstellen, daß unter besonders günstigen Bedingungen bei mehreren Zusammenstößen nach einander die Geschwindigkeiten in gleicher Richtung auf dieselbe Partikel übertragen werden. Das wird selten vorkommen. Im Allgemeinen werden bei den Zusammenstößen Geschwindigkeiten wechselnd in der einen und in der entgegengesetzten Richtung übertragen, so daß in Bezug auf eine bestimmte Richtung kleine Geschwindigkeiten am häufigsten sind (nicht in Bezug auf die resultirende Geschwindigkeit ohne Rücksicht auf die Richtung; für diese ist ein gewisser mittlerer Werth der häufigste; vergl. weiter Seite 397, Gleichung (51)). Aus solchen Ueberlegungen ist ersichtlich, daß die Wahrscheinlichkeit einer zwischen u und $(u + du)$ liegenden x -Componente der Geschwindigkeit sich ganz ähnlich verhält, wie in der Theorie der Fehler die Wahrscheinlichkeit,

dafs bei wiederholten Beobachtungen ein und derselben Gröfse der Fehler zwischen u und $u + du$ liegt. Denn auch da ist es seltener, dafs bei einer Beobachtung die aus verschiedenen Ursachen fliefsenden einzelnen „Elementar“-Fehler, deren algebraische Summe den Gesamtfehler einer einzelnen Beobachtung ergibt, überwiegend in demselben Sinne das Resultat beeinflussen, als dafs vielmehr von den einzelnen Elementarfehlern der eine es in dem einen, der andere in dem entgegengesetzten Sinne beeinflusst, so dafs der Gesamtfehler einer Beobachtung klein bleibt. MAXWELL hat nun angenommen, dafs in der That dasselbe Vertheilungsgesetz, wie für die Beobachtungsfehler, auch für die Geschwindigkeitscomponenten der Gaspertikeln gelte. Er setzt also:

$$P(u) \cdot du = A \cdot e^{-p^2 u^2} \cdot du \quad (40)$$

wo A und p noch zu bestimmende Constanten sind. Der Exponent ist so geschrieben, dafs er nothwendig negativ ist, wie erforderlich, damit die Wahrscheinlichkeit unendlich grosser Geschwindigkeiten gleich Null werde. Den graphischen Verlauf der Function $P(u)$ kennen wir schon; er ist derselbe wie derjenige von \mathcal{S} nach Gleichung (96) auf Seite 124, und wird je nach dem Werthe von p^2 durch eine der Curven Fig. 11 Seite 126 dargestellt.

A und p sind nicht unabhängig von einander; die Beziehung, in der sie stehen, finden wir folgendermassen. Der Werth von (40) giebt denjenigen Bruchtheil der Gesamtzahl aller Partikeln an, welche eine x -Geschwindigkeit zwischen u und $(u + du)$ haben. Addire ich alle diese Bruchtheile für alle Intervalle du von $u = -\infty$ bis $u = +\infty$, so erhalte ich denjenigen Bruchtheil, welcher eine x -Geschwindigkeit zwischen $-\infty$ und $+\infty$ hat. Letzteres ist aber die ganze Gesamtzahl selbst, oder der Bruchtheil 1 der Gesamtzahl. Also folgt:

$$A \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p^2 u^2} \cdot du = 1 \quad (41)$$

oder mit anderen Worten: die Wahrscheinlichkeit, dafs u zwischen $-\infty$ und $+\infty$ liegt, ist Gewifsheit. Nun wird, wenn wir setzen:

$$pu = \xi$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-p^2 u^2} du = \frac{1}{p} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi$$

Den Werth des hierauftretenden Integrals kennen wir schon aus der

Theorie der Wärmeleitung, wo wir ihm auf Seite 120 und 121 abgeleitet haben:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-\xi^2} d\xi = \sqrt{\pi}$$

Es muß also nach (41) werden:

$$A \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{p} = 1$$

oder:

$$A = \frac{p}{\sqrt{\pi}}$$

Dies in (40) eingeführt giebt:

$$P(u) \cdot du = \frac{p}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-p^2 u^2} \cdot du \quad (42)$$

und es bleibt jetzt nur zunächst noch die Constante p unbestimmt.

Wir wollen noch die Unabhängigkeit des Ausdrucks (42) von der Wahl des Coordinatensystems nachweisen. Zunächst muß wegen der Willkürlichkeit des letzteren auch sein:

$$P(v) \cdot dv = \frac{p}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-p^2 v^2} \cdot dv \quad (42^*)$$

$$P(w) \cdot dw = \frac{p}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-p^2 w^2} \cdot dw \quad (42^{**})$$

Wie groß ist nun die Wahrscheinlichkeit, daß für ein und dasselbe Theilchen die x -Componente der Geschwindigkeit zwischen u und $(u + du)$, die y -Componente zwischen v und $(v + dv)$, die z -Componente zwischen w und $(w + dw)$ liege? Der Ausdruck (42*) giebt den Bruchtheil der Gesamtzahl an, deren v -Werth in jenem Intervall liegt; derselbe Bruchtheil nicht von der Gesamtzahl, sondern nur von demjenigen Bruchtheil (42), deren u -Werth in den vorgeschriebenen Grenzen liegt, ist das Product von (42) und (42*). Von dem durch letzteres Product gegebenen Bruchtheil wiederum derjenige Bruchtheil (42**), für welchen auch noch der w -Werth in dem verlangten Intervall liegt, giebt als Wahrscheinlichkeit, daß für ein Theilchen gleichzeitig die x -, y -, z -Componenten der Geschwindigkeit zwischen u , v , w und $u + du$, $v + dv$, $w + dw$ liegen, das Product von (42), (42*), (42**):

$$P(u) \cdot P(v) \cdot P(w) \cdot du dv dw = \frac{p^3}{\pi \sqrt{\pi}} \cdot e^{-p^2(u^2 + v^2 + w^2)} \cdot du dv dw. \quad (43)$$

Mit Hilfe dieses Werthes können wir jetzt finden, welches die Wahrscheinlichkeit dafür ist, daß die Geschwindigkeitscomponente in irgend einer Richtung r im Intervalle von ρ bis $\rho + d\rho$ liegt. Wir denken uns die Werthe von u, v, w als Coordinatenwerthe auf den x, y, z -Axen abgetragen; dann giebt die Verbindungslinie des Punktes u, v, w mit dem Anfangspunkte nach GröÙe und Richtung die resultirende Geschwindigkeit an. Ein bestimmter Werth der letzteren wird also durch einen bestimmten Punkt des $u-v-w$ -Raumes repräsentirt. Ich lege nun durch die beiden Punkte auf der Richtung r , deren Abstand vom Anfangspunkte ρ bzw. $\rho + d\rho$ ist, Ebenen senkrecht zu r . (Fig. 40, in der die Bezeichnung „ v, w “ den Schnitt der $v-w$ -Ebene mit derjenigen des Papiers bedeutet, auf

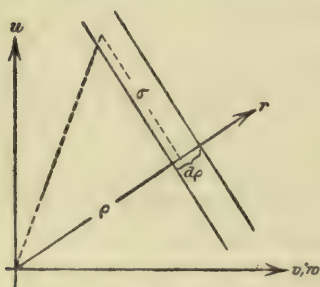


Fig. 40.

welcher sie senkrecht steht.) Dann liefern alle diejenigen Theilchen eine r -Componente zwischen ρ und $\rho + d\rho$, deren resultirende Geschwindigkeit durch solche Punkte dargestellt wird, welche zwischen jenen beiden Ebenen liegen. Nun giebt (43) denjenigen Bruchtheil von der Gesamtzahl aller Theilchen an, dessen resultirende Geschwindigkeit durch Punkte innerhalb des Volumenelementes $du dv dw$ repräsentirt wird.

Integrirt man daher (43) über den Raum zwischen jenen beiden Ebenen, so erhält man den gesuchten Bruchtheil der Gesamtanzahl, dessen r -Componente die Geschwindigkeit zwischen ρ und $\rho + d\rho$ liegt. Wir führen Cylindercoordinaten ρ und σ mit r als Axe ein; dann ist zwischen jenen beiden Ebenen:

$$u^2 + v^2 + w^2 = \rho^2 + \sigma^2$$

Als Raumelement können wir dann einen cylindrischen Ring von den Radien σ und $\sigma + d\sigma$ nehmen, dessen Volumen gleich ist $2\pi\sigma \cdot d\sigma \cdot d\rho$. Es wird dann also aus (43), wenn wir die analoge Bezeichnung der Wahrscheinlichkeitsfunction P wie in den Gleichungen (42) einführen:

$$\begin{aligned} P(\rho) \cdot d\rho &= \frac{p^3}{\pi\sqrt{\pi}} \int_{\sigma=0}^{\sigma=\infty} e^{-p^2(\rho^2 + \sigma^2)} \cdot 2\pi\sigma \cdot d\sigma \cdot d\rho \\ &= \frac{p}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-p^2\rho^2} d\rho \int_0^{\infty} e^{-p^2\sigma^2} \cdot 2p^2\sigma \cdot d\sigma \end{aligned}$$

woraus bei Einführung von $\tau = p^2 \sigma^2$:

$$\begin{aligned}
 P(\rho) \cdot d\rho &= \frac{p}{\pi} \cdot e^{-p^2 \rho^2} d\rho \int_0^\infty e^{-\tau} \cdot d\tau \\
 &= \frac{p}{\pi} \cdot e^{-p^2 \rho^2} d\rho
 \end{aligned}$$

Dieses Resultat für die Wahrscheinlichkeit, daß eine beliebig gerichtete r -Komponente der Geschwindigkeit im Intervall von ρ bis $\rho + d\rho$ liegt, hat dieselbe Form, wie die entsprechende Wahrscheinlichkeit für die Coordinatenrichtungen zufolge (42); damit ist also die Unabhängigkeit der Funktion P von der Wahl des Axensystems verificirt.¹⁾

¹⁾ Man kann auch umgekehrt aus dem Postulate dieser Unabhängigkeit die Function P finden. Zunächst benutzen wir, daß P nur Function von u^2 sein darf, und schreiben $\mathfrak{P}(u^2)$ statt $P(u)$. An die Ueberlegungen von Seite 387 würde sich dann knüpfen, daß die Wahrscheinlichkeit einer x - bzw. y -Komponente der Geschwindigkeit zwischen u, v und $u + du, v + dv$, bei beliebiger x -Komponente, gleich ist:

$$\mathfrak{P}(u^2) \cdot \mathfrak{P}(v^2) \cdot du dv$$

und für ein kleines Gebiet um die Werthe u, v herum, innerhalb welchen Gebietes die Functionen \mathfrak{P} als constant betrachtet werden können:

$$\mathfrak{P}(u^2) \cdot \mathfrak{P}(v^2) \cdot \iint du dv$$

Hierin bedeutet bei der Darstellung wie in Fig. 40 der Werth von $\iint du dv$ eine kleine Fläche um den Punkt u, v herum. Dieser Punkt stellt andererseits einen bestimmten Werth $r = \rho$ für die aus u und v zusammengesetzte, in die x - y -Ebene fallende Componente der Geschwindigkeit dar. Ich bilde nun auch den Werth für die Wahrscheinlichkeit, daß letztere Geschwindigkeitscomponente einen Wert habe innerhalb des Gebietes, welches durch dieselbe kleine Fläche um den Punkt u, v , oder um den in der x - y -Ebene liegenden Punkt $r = \rho$ herum dargestellt wird. Diese Wahrscheinlichkeit ist gleich $\mathfrak{P}(\rho^2)$ multiplicirt mit derselben kleinen Fläche. Beide Wahrscheinlichkeiten sind identisch; also:

$$\mathfrak{P}(\rho^2) = \mathfrak{P}(u^2) \cdot \mathfrak{P}(v^2)$$

d. h. das auf der rechten Seite stehende Product hat denselben Werth, wenn nur $\rho^2 = u^2 + v^2$ ungeändert bleibt. Es ist daher auch:

$$\mathfrak{P}(u^2 + \delta) \cdot \mathfrak{P}(v^2 - \delta) = \mathfrak{P}(u^2) \cdot \mathfrak{P}(v^2)$$

Aus dieser Functionalgleichung wird eine Differentialgleichung, wenn man $u^2 = v^2 = \omega$ und $\delta = d\omega$ setzt:

$$\mathfrak{P}(\omega + d\omega) \cdot \mathfrak{P}(\omega - d\omega) = [\mathfrak{P}(\omega)]^2$$

Bei Entwicklung der Factoren der linken Seite in TAYLOR'sche Reihen

Wie schon bemerkt ist der Beweis, den MAXWELL selbst für sein Vertheilungsgesetz gegeben hat, nicht einwandfrei, insbesondere auch durch die Annahme, die auch wir im Vorstehenden schon stillschweigend gemacht haben, daß die Wahrscheinlichkeit eines Intervalles einer der Geschwindigkeitscomponenten unabhängig sei von den Werthen der anderen. (Siehe auch die Einwände von CLAUDIUS, *Mechan. Wärmetheorie III*, 1891, p. 40 und 41.) Aber später ist von BOLTZMANN gezeigt worden, daß sich das MAXWELL'sche Gesetz in der That einwandfrei begründen läßt.¹⁾

§ 93. Die Vertheilung nicht geändert durch Collisionen ungleichartiger Partikeln.

Wir haben zwar im vorigen Paragraphen einen Ausdruck für die Vertheilung der Geschwindigkeiten aufgestellt, der einer Reihe der an einen solchem Ausdruck zu stellenden Anforderungen genügte; wir haben aber noch nicht geprüft, ob er auch unberührt bleibt von den wechselseitigen Zusammenstößen unter den Partikeln, wie am Schlufs von § 91 als nothwendig bewiesen wurde. Während dies, wie damals auseinandergesetzt, für die Collisionen von Partikeln gleicher Masse für jede Art von Verteilung gelten würde, folgt es auch in einem Gasgemisch bei Collisionen größerer mit kleineren Partikeln für die MAXWELL'sche Vertheilung, wenn die Constante p des Ausdrucks (42) in den richtigen Zusammenhang mit der Masse der Theilchen gebracht wird, welchen Zusammenhang wir nun ableiten wollen.

Wir bezeichnen wie in § 90 und 91 die auf Partikeln der einen Art bezüglichen Gröfsen mit dem Index 1, die auf die andere Art mit 2. Es wird dann für die Theilchen der einen Art:

müssen die quadratischen Glieder noch beibehalten werden; dann erhält man bei der üblichen Bezeichnung der Derivirten:

$$[\mathfrak{P}'(\omega)]^2 = \mathfrak{P}''(\omega) \cdot \mathfrak{P}(\omega)$$

Die Integration dieser Differentialgleichung giebt:

$$\mathfrak{P}(\omega) = A \cdot e^{n\omega}$$

oder bei Wiedereinführung von u^2 und Berücksichtigung, daß unendlich große u die Wahrscheinlichkeit Null haben, wird wie (40):

$$P(u) = \mathfrak{P}(u^2) = A \cdot e^{-p^2 u^2} \quad \text{A. d. H.}$$

¹⁾ Und zwar ein Vertheilungsgesetz von viel allgemeinerer Bedeutung, welches sich auf die Geschwindigkeitscomponenten von Atomen bezieht, die auf einander Kräfte ausüben. Siehe BOLTZMANN, *Sitz.-Ber. Wien. Akad. math. Cl.* 63, p. 417, 1871. Vgl. auch *Ann. d. Phys.* 48, p. 480, 1893. A. d. H.

$$P_1(u_1) \cdot du_1 = \frac{p_1}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-p_1^2 u_1^2} \cdot du_1$$

und für die der anderen Art:

$$P_2(u_2) \cdot du_2 = \frac{p_2}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-p_2^2 u_2^2} \cdot du_2$$

Dabei ist vorausgesetzt, daß für jede der beiden Gasarten die Form des Vertheilungsgesetzes unabhängig sein soll von der Beimischung der anderen Art. Erinnern wir uns der Bedeutung eines jeden der vorstehenden Ausdrücke als Bruchtheil der Gesamtzahl von Partikeln der betreffenden Art, so sehen wir: wenn wir verlangen, daß eine bestimmte Partikel der einen Art eine x -Componente zwischen u_1 und $u_1 + du_1$ habe, und gleichzeitig eine bestimmte andere der zweiten Art eine solche zwischen u_2 und $u_2 + du_2$, daß dann der durch $P_2(u_2) \cdot du_2$ gegebene Bruchtheil nicht von der Gesamtzahl, sondern nur von dem durch $P_1(u_1) \cdot du_1$ gegebenen Bruchtheil zu nehmen ist. Die Wahrscheinlichkeit, daß die eine Partikel eine x -Componenten der Geschwindigkeit in dem gegebenen Intervall besitzt, und gleichzeitig die andere in dem anderen, ist daher:

$$P_1(u_1) \cdot P_2(u_2) \cdot du_1 du_2 = \frac{P_1 P_2}{\pi} \cdot e^{-(p_1^2 u_1^2 + p_2^2 u_2^2)} \cdot du_1 du_2$$

Erweitere ich die Intervalle von u_1 bis $u_1 + du_1$ und von u_2 bis $u_2 + du_2$ dahin, daß ich sie jedesmal auf ein kleines Werthegebiet um u_1 und um u_2 herum ausdehne, so können die Functionen P_1 und P_2 innerhalb dieser Gebiete wegen deren Kleinheit als constant angesehen werden. Die Wahrscheinlichkeit, daß die x -Componente der einen Partikel dem einen, die der anderen gleichzeitig dem anderen Werthegebiet angehöre, wird mithin:

$$P_1(u_1) \cdot P_2(u_2) \cdot \iint du_1 du_2 = \frac{P_1 P_2}{\pi} \cdot e^{-(p_1^2 u_1^2 + p_2^2 u_2^2)} \cdot \iint du_1 du_2 \quad (44)$$

In derselben Weise würde für die Wahrscheinlichkeit, daß die x -Componente der Geschwindigkeit der einen Partikel einem Werthegebiet um U_1 herum, und gleichzeitig die der anderen einem Gebiete um U_2 herum angehöre, sich ergeben:

$$P_1(U_1) \cdot P_2(U_2) \cdot \iint dU_1 dU_2 = \frac{P_1 P_2}{\pi} \cdot e^{-(p_1^2 U_1^2 + p_2^2 U_2^2)} \cdot \iint dU_1 dU_2 \quad (45)$$

Wenn nun wie zu verlangen das Vertheilungsgesetz durch die Collisionen nicht geändert wird, so können die U die Geschwindigkeits-

componenten desselben Paares von Partikeln nach einem wechselseitigen Zusammenstoß sein, vor welchem die u ihre Componenten waren. Dann ist ferner gewiß, daß alle Paare von Partikeln, die vor der Collision den Werthegebieten um u_1 und um u_2 angehörten, nach derselben den entsprechenden um U_1 und U_2 angehören. Bei der durch die mechanischen Gesetze des Stoßes im weiteren Sinne gegebenen Verknüpfung der U - und der u -Werthe sind daher die Wahrscheinlichkeiten (44) und (45) einander gleich, und es folgt:

$$e^{-(p_1^2 u_1^2 + p_2^2 u_2^2)} \cdot \iint du_1 du_2 = e^{-(p_1^2 U_1^2 + p_2^2 U_2^2)} \cdot \iint dU_1 dU_2 \quad (46)$$

Wir betrachten zunächst die Doppelintegrale auf den beiden Seiten dieser Gleichung und multipliciren sie mit der Quadratwurzel aus dem Producte der Massen $\sqrt{m_1 m_2}$ je eines der Partikeln beiderlei Art; dann können wir sie schreiben:

$$\iint (\sqrt{m_1} du_1) \cdot (\sqrt{m_2} du_2) \text{ bzw. } \iint (\sqrt{m_1} dU_1) \cdot (\sqrt{m_2} dU_2)$$

Bei Benutzung der Bezeichnungen der Gleichungen (36) und (37) werden diese Doppelintegrale:

$$\iint d\xi \cdot d\eta \text{ bzw. } \iint d\xi \cdot dH$$

Den an die Gleichungen (38) und (39) angeknüpften, und durch Fig. 39 veranschaulichten Schlüssen zufolge hängen nun die nach dem Stoß geltenden Werthe ξ und H mit den vor ihm geltenden ξ und η gerade so zusammen wie die Coordinaten ein und desselben Punktes einer Ebene in zwei verschiedenen rechtwinkligen Axensystemen. Also haben auch die beiden zuletzt hingeschriebenen Doppelintegrale die Bedeutung ein und desselben kleinen Flächenstückes jener Ebene, nur ausgedrückt in verschiedenen Coordinatensystemen. Sie sind also einander gleich, und dasselbe folgt rückwärts auch für die beiden Doppelintegrale in (46):

$$\iint du_1 du_2 = \iint dU_1 dU_2$$

Weiter müssen also die Exponentialfunctionen in (46) rechts und links einander gleich sein, und mithin auch:

$$p_1^2 u_1^2 + p_2^2 u_2^2 = p_1^2 U_1^2 + p_2^2 U_2^2$$

oder:

$$p_1^2 \cdot (u_1^2 - U_1^2) = p_2^2 \cdot (U_2^2 - u_2^2)$$

Dies Resultat dividirt durch (29a):

$$m_1 \cdot (u_1^2 - U_1^2) = m_2 \cdot (U_2^2 - u_2^2)$$

führt zu:

$$\frac{p_1^2}{m_1} = \frac{p_2^2}{m_2} \tag{47}$$

In den Vertheilungsgesetzen für die Geschwindigkeitscomponenten der beiden Bestandtheile des Gasgemisches muß also der Quotient (p^2/m) für jede Partikelart denselben Werth haben. Dann und nur dann ist die wesentliche Bedingung für das MAXWELL'sche Gesetz erfüllt, daß auch durch den wechselseitigen Zusammenstoß verschiedener Partikeln die Vertheilung nicht geändert wird; sondern daß der Zusammenstoß eine gleich wahrscheinliche Combination von Geschwindigkeitswerthen eines Partikelpaares ergibt, wie es die ursprüngliche war; daß also die durch (45) gegebene Wahrscheinlichkeit gleich ist der von (44), wenn die U mit den u den aus den Stoßgesetzen folgenden Zusammenhang haben.

Das vorstehende Resultat gilt zunächst nur für eine Collision, bei welcher der x -Axe eine solche Lage gegeben wurde, daß die y - und z -Componenten der Geschwindigkeit überhaupt durch den Stoß gar nicht geändert wurden.¹⁾ Nennen wir diese x -Richtung die „Hauptrichtung“ des Zusammenstoßes, so liegen diese Hauptrichtungen bei verschiedenen Collisionen verschieden; aber wenn (47) erfüllt ist, gilt für jede einzelne das Resultat, daß die Vertheilung der Geschwindigkeiten ungeändert bleibt; also auch für die ganze sehr große Anzahl hinter einander erfolgender Zusammenstöße.

Wenn wir mit β^2 einen von der verschiedenen Masse der Partikeln unabhängigen, für alle Arten gleichen positiven Factor bezeichnen, von dem wir aber noch erkennen werden, daß er eine Temperaturfunction ist, so können wir das in (47) gewonnene Resultat in folgender Form schreiben:

$$p^2 = \beta^2 \cdot m \tag{48}$$

Das MAXWELL'sche Vertheilungsgesetz (42) gewinnt dadurch den Ausdruck:

$$P(u) \cdot du = \frac{\beta \sqrt{m}}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\beta^2 m u^2} \cdot du \tag{49}$$

und analog für die y - und z -Componente die Ausdrücke:

$$P(v) \cdot dv = \frac{\beta \sqrt{m}}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\beta^2 m v^2} \cdot dv \tag{49^*)}$$

¹⁾ Vergl. übrigens hierzu die Anmerkung auf Seite 381.

$$P(w).dw = \frac{\beta\sqrt{m}}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\beta^2 m w^2} \cdot dw \quad (49^{**})$$

von denen wir nunmehr wissen, daß sie alle an sie zu stellende Bedingungen erfüllen. Es sei noch bemerkt, daß die von Professor BOLTZMANN erbrachte, schon auf Seite 392 erwähnte, einwandfreie Begründung des MAXWELL'schen Gesetzes in dem Nachweis besteht, daß jede andere Vertheilung der verschiedenen Geschwindigkeiten unter die Gastheilchen durch wiederholte Zusammenstöße schließlich zu der durch (49) gegebenen hinführen muß, indem die Mehrzahl der Collisionen in demjenigen Sinne erfolgen wird, daß die Vertheilung sich der MAXWELL'schen nähert.

Unbestimmt bleibt jetzt nur noch zunächst die Bedeutung von β . Jedenfalls hängt von ihm der Zustand des Gases ab, und Verschiedenheit der Werthe von β wird die Verschiedenheit der Temperatur darstellen müssen, da ja dafür keine andere Größe in unseren Ausdrücken verfügbar ist. In der That hat auch die Gleichheit von β dieselbe Bedeutung wie Gleichheit der Temperatur. Für ein Gasgemisch im Temperaturgleichgewicht hat die Temperatur jedes Bestandtheils denselben Werth, und würde auch denselben Werth haben für jeden einzelnen Bestandtheil, wenn man ihn sich herausgenommen dächte. Ganz dasselbe Verhalten zeigt nach den Gleichungen (49) unser β ; in einem Gasgemisch hat es für jeden Bestandtheil denselben Werth, wenn die Vertheilung der Bewegung stationär ist; und auch bei Abwesenheit einer Partikelart würde der Bewegungszustand der übrig bleibenden durch denselben Ausdruck (49) mit demselben Werth von β gegeben sein. Hieraus ist ersichtlich, daß Gleichheit von β , wie behauptet, mit Gleichheit der Temperatur zusammenfällt, daß also β von der Temperatur, und nur von dieser abhängt. In welcher Weise, das werden die Rechnungen der beiden folgenden Paragraphen lehren.

§ 94. Vertheilungsgesetz der resultirenden Geschwindigkeit. Berechnung der lebendigen Kraft.

Wir wollen nun zunächst aus den MAXWELL'schen Ausdrücken für die Vertheilung der Componenten der Geschwindigkeit einen solchen ableiten für die Vertheilung der absoluten Werthe der resultirenden Geschwindigkeit, ohne Rücksicht auf die Richtung.

Aus (43) folgt bei Einführung von (48) für den Bruchtheil der

Gesamtpartikelzahl, deren Geschwindigkeitscomponenten zwischen u, v, w und $(u + du), (v + dv), (w + dw)$ liegen, der Ausdruck:

$$P(u) \cdot P(v) \cdot P(w) \cdot du dv dw = \beta^3 \frac{m \sqrt{m}}{\pi \sqrt{\pi}} \cdot e^{-\beta^2 m (u^2 + v^2 + w^2)} \cdot du dv dw \quad (50)$$

Nennen wir die resultirende Geschwindigkeit c , so ist:

$$u^2 + v^2 + w^2 = c^2$$

Stellen wir uns nun wieder wie in Fig. 40 u, v, w als rechtwinklige Coordinaten eines Punktes im Raume vor, so ist c die Verbindungslinie des Punktes u, v, w mit dem Anfangspunkte, und $du dv dw$ das Volumenelement. $P(u) P(v) P(w) \cdot du dv dw$ ist dann derjenige Bruchtheil der Gesamtpartikelzahl, welcher im Elemente $du dv dw$ in übertragener Bedeutung „liegt“. Für alle diejenigen Partikeln, welche in dieser geometrischen Darstellung denselben Abstand c vom Anfangspunkte haben, hat die resultirende Geschwindigkeit denselben absoluten Werth. Sie hat einen zwischen c und $c + dc$ liegenden Werth für alle Partikeln, die in einer Kugelschale „liegen“, deren innerer bzw. äußerer Radius von jenen Längen sind. Das Volumen einer solchen Kugelschale ist gleich $4\pi c^2 dc$, und die Integration des Ausdruckes (50) über sie liefert daher, da c in ihr constant ist, einen Werth, den wir mit $\psi(c) \cdot dc$ bezeichnen wollen:

$$\psi(c) \cdot dc = 4 \beta^3 \frac{m \sqrt{m}}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\beta^2 m c^2} \cdot c^2 dc \quad (51)$$

Dies ist mithin derjenige Bruchtheil der Gesamtpartikelzahl, welcher eine absolute Geschwindigkeit zwischen c und $c + dc$ besitzt, ohne Ansehen der Richtung. Der Verlauf dieses Vertheilungsgesetzes ist ein wesentlich anderer als derjenige für die Geschwindigkeitscomponente in einer Richtung; sehr große und sehr kleine Werthe von c sind äußerst selten, da die mit dc multiplicirte Function $\psi(c)$ für $c = 0$ und $c = \infty$ verschwindet; mittlere Werthe von c sind am häufigsten.

Wir sind jetzt auch im Stande, die gesammte lebendige Kraft für eine gewisse Anzahl von N -Partikeln zu berechnen. Unter diesen N -Partikeln hat gemäß (51) eine Zahl von:

$$N \cdot \psi(c) \cdot dc$$

einen Werth der lebendigen Kraft zwischen:

$$\frac{m}{2} c^2 \quad \text{und} \quad \frac{m}{2} (c + dc)^2$$

Diese Partikeln liefern daher zur gesammten lebendigen Kraft einen Beitrag, der sich bei Vernachlässigung von unendlich kleinen Gliedern höherer Ordnung ergibt gleich:

$$\frac{m}{2} c^2 \cdot N \cdot \psi(c) \cdot dc$$

Alle möglichen Werthintervalle der lebendigen Kraft je einer Partikel von 0 bis ∞ multiplicirt mit der betreffenden Partikelzahl ergibt dann die gesammte lebendige Kraft L aller N -Partikeln:

$$\begin{aligned} L &= \frac{Nm}{2} \int_0^{\infty} \psi(c) \cdot c^2 \cdot dc \\ &= 2\beta^3 \cdot \frac{Nm^2 \sqrt{m}}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-\beta^2 m c^2} \cdot c^4 \cdot dc \end{aligned}$$

Um die Quadratur auszuführen, setzen wir:

$$\beta \sqrt{m} \cdot c = \xi$$

so wird:

$$L = \frac{2N}{\beta^2 \sqrt{\pi}} \cdot \int_0^{\infty} e^{-\xi^2} \cdot \xi^4 \cdot d\xi$$

Das vorstehende Integral ist eines von der allgemeineren Art:

$$\int_0^{\infty} e^{-\xi^2} \cdot \xi^n \cdot d\xi$$

Durch partielle Integration erhält man für das unbestimmte Integral:

$$\int e^{-\xi^2} \cdot \xi^n \cdot d\xi = -\frac{1}{2} \int \xi^{n-1} \cdot d(e^{-\xi^2}) = -\frac{1}{2} \xi^{n-1} \cdot e^{-\xi^2} + \frac{n-1}{2} \int \xi^{n-2} \cdot e^{-\xi^2} \cdot d\xi$$

durch Einsetzen der Grenzen:

$$\int_0^{\infty} e^{-\xi^2} \cdot \xi^n \cdot d\xi = \frac{n-1}{2} \int_0^{\infty} e^{-\xi^2} \cdot \xi^{n-2} \cdot d\xi$$

und durch abermalige Anwendung der so gewonnenen Formel auf das rechts gebliebene Integral:

$$\int_0^{\infty} e^{-\xi^2} \cdot \xi^n \cdot d\xi = \frac{n-1}{2} \cdot \frac{n-3}{2} \cdot \int_0^{\infty} e^{-\xi^2} \cdot \xi^{n-4} \cdot d\xi$$

und so fort. Schliesslich kommt man dann entweder auf das Integral J von Seite 120, das auf Seite 121 gleich $(\sqrt{\pi}/2)$ gefunden wurde; oder auf:

$$\int_0^{\infty} e^{-\xi^2} \cdot \xi \cdot d\xi = -\frac{1}{2} \cdot \frac{e^{-\xi^2}}{0} = \frac{1}{2}$$

und findet also, wenn n eine gerade Zahl:

$$\int_0^{\infty} e^{-\xi^2} \cdot \xi^n \cdot d\xi = \frac{n-1}{2} \cdot \frac{n-3}{2} \dots \frac{1}{2} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2}$$

wenn n eine ungerade Zahl:

$$= \frac{n-1}{2} \cdot \frac{n-3}{2} \dots \frac{2}{2} \cdot \frac{1}{2}$$

Demnach wird das in L vorkommende Integral:

$$\int_0^{\infty} e^{-\xi^2} \cdot \xi^4 \cdot d\xi = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{2} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{2} = \frac{3\sqrt{\pi}}{8}$$

und schliesslich:

$$L = \frac{3N}{4\beta^2} \quad (52)$$

L/N würde die mittlere lebendige Kraft je einer Partikel bedeuten; bezeichnen wir sie mit l , so wäre:

$$l = \frac{3}{4\beta^2} \quad (53)$$

Da nun β nur von der Temperatur abhängt, nicht aber von der Beschaffenheit des Gases, so folgt, dass die mittlere lebendige Kraft je einer Partikel für alle Gase bei derselben Temperatur denselben Werth hat. Ferner können wir schon nach unseren Betrachtungen über die cyklischen Systeme und aus der Combination von (52) mit (27) sagen, dass sie bei verschiedenen absoluten Temperaturen diesen proportional ist.

Viertes Kapitel.

Schlussfolgerungen aus der Theorie.

§ 95. Berechnung des Druckes nach Maxwell's
Geschwindigkeits-Vertheilung. Gesetz von Avogadro.

Von der Gleichung (27):

$$pv = \frac{2}{3} L$$

wo L die lebendige Kraft der N in dem Volumen v enthaltenen Partikeln war, haben wir schon auf Seite 384 gezeigt, daß ihre Gültigkeit durch die gegenseitigen Zusammenstöße gleichartiger Partikeln nicht beeinträchtigt wird. Bei einer Mischung ungleichartiger Partikeln folgt aber dasselbe jetzt auch, sobald das MAXWELL'sche Vertheilungsgesetz in der Form (49) gilt. Denn erstens sahen wir schon ebenfalls auf S. 384, daß die zwischen einer Wand und einem Partikelpaar bei einmaligem Anprall übertragene Bewegungsquantität unabhängig ist von einer etwa vorher eintretenden Collision der beiden Partikeln unter einander. Die secundliche Zahl ($u/2a$) der Stöße einer Partikel gegen die Wand enthielt aber noch u selbst. Nach (49) können wir jetzt sagen: diese Zahl der Stöße von Partikeln mit der Geschwindigkeit u wird ebenfalls durch Collisionen verschiedenartiger Partikeln nicht geändert, da die Häufigkeit des Vorkommens bestimmter Geschwindigkeiten von ihnen nicht berührt wird; nur sind es bei den aufeinander folgenden Stößen nicht jedesmal dieselben identischen Partikeln, sondern diese wechseln; aber so, daß für ein bestimmtes Geschwindigkeitsintervall stets dieselbe Anzahl vorhanden ist, gerade so als ob sie, wie bei der Ableitung der Gleichung (25), ohne Collisionen mit unveränderter Geschwindigkeit in dem betrachteten Volumen hin- und herflögen.

Obwohl wir in dieser Weise die Beschränkung hinweggeräumt haben, daß die Gleichung (27) ihrer Herleitung von § 87 zufolge nur bei nicht mit einander collidirenden Partikeln galt, wollen wir doch den Druck auf eine Wand jetzt noch einmal unter Zugrundelegung von MAXWELL's Vertheilungsgesetz berechnen. Dabei wollen wir auch in der Beziehung von dem Beweis in § 87 abweichen, daß wir die betrachtete Wand als die einzige Begrenzung der Gasmenge annehmen, also keinen Rückprall von einer gegenüberliegenden Wand anzunehmen brauchen. Wir wollen den Anprall gegen ein Stück einer Wand gleich der Flächeneinheit betrachten.

Wir legen die x -Axe senkrecht zu dieser Wand; dann wird durch die Gegenwirkung der letzteren gegen die von allen Seiten her anprallenden Partikeln nur deren x -Geschwindigkeit umgekehrt; die y - und z -Geschwindigkeiten bleiben ungeändert. Da es also auf die Werthe der letzteren gar nicht ankommt, können wir uns diese auch gleich Null gesetzt denken. Wie in § 87 gilt zunächst, daß die Einwirkung der Wand auf eine Partikel, die mit der x -Componente u der Geschwindigkeit heranfliegt, darin besteht, ihr die Bewegungsquantität $2mu$ in entgegengesetzter Richtung mitzuthemen. Während der Zeiteinheit gelangen unter den Partikeln, deren Geschwindigkeitscomponente u ist, alle diejenigen bis an die Wand, welche in der x -Richtung keinen längeren Weg als u zurückzulegen haben; das sind für die Flächeneinheit der Wand diejenigen Theilchen von der Geschwindigkeit u , welche sich in einem Prisma von der Höhe u über der Flächeneinheit als Basis befinden, dessen Volumen also gleich u ist. Nennen wir \mathfrak{N} die Zahl aller Partikeln in einer Volumeneinheit, so befinden sich in jenem Prisma mithin $\mathfrak{N}u$ Partikeln überhaupt, und unter ihnen der durch (49) angegebene Bruchtheil, dessen x -Geschwindigkeit zwischen u und $(u + du)$ liegt. Während einer Secunde prallt also eine Partikelanzahl gleich:

$$\mathfrak{N} \cdot u \cdot \frac{\beta \sqrt{m}}{\sqrt{\pi}} \cdot e^{-\beta^2 m u^2} \cdot du$$

von der Geschwindigkeitscomponente u gegen die Flächeneinheit der Wand an; jeder Anprall giebt eine Mittheilung der Bewegungsquantität $2mu$ von Wand an Partikel; allen diesen zusammen wird also von der Wand pro Secunde die Bewegungsquantität:

$$2 \mathfrak{N} \cdot \frac{\beta m \sqrt{m}}{\sqrt{\pi}} e^{-\beta^2 m u^2} \cdot u^2 \cdot du$$

mitgetheilt. Hiervon ist die Summe über alle Intervalle von $u = 0$ bis $u = \infty$ zu bilden; dann ergiebt sich die von der Flächeneinheit der Wand dem Gas insgesamt pro Secunde übertragene Bewegungsquantität oder die Kraft pro Flächeneinheit:

$$p = 2 \mathfrak{N} \frac{\beta m \sqrt{m}}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-\beta^2 m u^2} \cdot u^2 \cdot du$$

Setzen wir, wie auf Seite 398:

$$\beta \sqrt{m} \cdot u = \xi$$

so wird:

$$p = \frac{2 \mathfrak{N}}{\beta^2 \sqrt{\pi}} \int_0^{\infty} e^{-\xi^2} \cdot \xi^2 \cdot d\xi$$

und nach den auf S. 399 für solche Integrale abgeleiteten Formeln:

$$p = \frac{\mathfrak{N}}{2 \beta^2}$$

Während \mathfrak{N} die Partikelzahl pro Volumeneinheit ist, war N der Gleichung (52) diese Zahl für ein beliebiges Volumen v , also $\mathfrak{N} \cdot v = N$, und:

$$p v = \frac{N}{2 \beta^2} \quad (54)$$

Diese Gleichung ergibt mit (52) combinirt wieder die Gleichung (27):

$$p v = \frac{2}{3} L$$

Aus (54), oder ohne die vorausgehende Ableitung aus dem MAXWELL'schen Gesetz: indem wir den aus Gleichung (27) folgenden Werth für L in den aus (52) folgenden für β^2 einführen, erhalten wir:

$$\beta^2 = \frac{3 N}{4 L} = \frac{N}{2 p v}$$

Da nun β von der Beschaffenheit des Gases unabhängig und nur von der Temperatur abhängig ist, folgt, daß für gleiche Temperaturen und gleiche Drucke die Zahl N der Partikeln in demselben Volumen v für verschiedene Gase denselben Werth hat: das Gesetz von AVOGADRO. Wenn die Zahl der Molekeln pro Volumeneinheit dieselbe ist, so folgt, daß die Masse der Volumeneinheit für verschiedene Gase der Masse je einer Molekel proportional ist. Aus dieser Form des Ausdrucks: daß die Gasdichten den Molekulargewichten proportional sind, ist die große Wichtigkeit des Gesetzes von AVOGADRO für die Molekulargewichtsbestimmung ersichtlich.

Um die Abhängigkeit des Werthes β^2 von der Temperatur explicite erkennen zu lassen, drücken wir $p v$ durch ϑ aus. Bezogen auf die Masseneinheit war $p v = R \vartheta$; im Vorstehenden haben wir stets eine Masse von N Partikeln, jedes von der Masse m betrachtet; also wird für uns:

$$p v = N m \cdot R \vartheta$$

und also schliesslich:

$$\beta^2 = \frac{1}{2 m R \vartheta}$$

Hiermit haben wir auch noch die letzte Unbestimmtheit im MAXWELL'schen Vertheilungsgesetze beseitigt und β^2 vollkommen ausgedrückt als Function von ϑ . Dafs β^2 von der Beschaffenheit des Gases unabhängig ist, geht unter Voraussetzung des Gesetzes von AVOGADRO aus dem früheren Werthe für R in der Anm. zu S. 196 hervor, während wir jetzt, jene Unabhängigkeit aus der Theorie erschliessend, das Gesetz von AVOGADRO als deren Consequenz gefunden haben.

§ 96. Verwandlung von Wärmebewegung in äufserer Arbeit.

Die kinetische Gastheorie liefert weiter eine vollkommen anschauliche Vorstellung für den Mechanismus der Verwandlung von Wärme in Arbeit bei einem sich dehnenden Gase. Wenn die Wand, gegen welche die Partikeln anprallen, ruht, so findet kein Verlust an lebendiger Kraft der letzteren statt. Giebt dagegen die Wand nach, so verlieren die Gastheilchen durch den Anprall gegen sie einen Theil ihrer Energie. Denn das Zurückweichen der Wand vermindert die Kraft des Stofses und durch dessen Wirkung entsteht ja die umgekehrte Geschwindigkeit einer zurückprallenden Partikel. Die ihr verloren gegangene Energie giebt sie dabei an die nachgebende Wand ab. Wenn die Wand zurückgedrängt wird, weil ihr Gegen- druck nur sehr wenig kleiner ist als der Druck der anprallenden Partikeln, kann die erzeugte Geschwindigkeit h der Wand als klein betrachtet werden, ihre lebendige Kraft, die h^2 enthält, kann vollständig vernachlässigt werden; die von einer anprallenden Partikel abgegebene lebendige Kraft wird dann ganz verbraucht zu der mechanischen Arbeit der Ueberwindung des äufseren Druckes für das Wegstück, um welches die Gaspartikeln die Wand vor sich herschieben. Wie wir sogleich sehen werden, ergiebt sich der Verlust an lebendiger Kraft der Partikeln in der That an Gröfse gleich dieser Arbeit.

Es werde eine Partikel betrachtet, die vor dem Anprall gegen die Wand eine zu dieser senkrechte Geschwindigkeitscomponente u , nach dem Rückprall U habe. Dann sind die relativen Componenten gegen die mit der Geschwindigkeit h zurückweichende Wand:

$$u - h \text{ bzw. } U - h$$

Wirkung des Stosses ist nun, diese relative Geschwindigkeitscompo-
nente in den entgegengesetzten Werth umzukehren; es folgt also:

$$U - h = h - u$$

oder:

$$U = 2h - u$$

Die lebendige Kraft der Partikel vor dem Anprall ist:

$$\frac{1}{2} m u^2$$

nach dem Anprall:

$$\frac{1}{2} m U^2$$

Ihr Verlust mithin:

$$\frac{1}{2} m (u^2 - U^2) = \frac{1}{2} m (4hu - 4h^2)$$

Wegen der Kleinheit von h kann h^2 vernachlässigt werden, und der
Verlust dieser einen Partikel an lebendiger Kraft wird:

$$2mhu$$

Dieser Verlust ist ganz in derselben Weise wie auf Seite 401 für
sämmliche Theilchen zu summiren, mit dem einzigen Unterschiede
gegen die dortige Rechnung, dafs damals die Werthe von $2mu$ zu
summiren waren. Das Resultat der Summation auf Seite 401 über
alle während der Zeiteinheit gegen die Flächeneinheit anprallenden
Theilchen war der Werth des Druckes p ; das Resultat würde also
jetzt $p \cdot h$ werden. Mithin wird der Verlust an lebendiger Kraft für
alle Partikeln, die während eines Zeitelementes dt gegen eine mit
der (kleinen) Geschwindigkeit h zurückweichende Wand von der
Flächengröfse f anprallen, gleich:

$$p \cdot h \cdot f dt$$

Hierin bedeutet $h \cdot dt$ das Wegstück, um welches die Wand während
 dt zurückweicht; dieses multiplicirt mit der Fläche der Wand, ist
die Volumenvergrößerung dv , welche die Wand der Gasmenge frei-
gibt; also:

$$h \cdot dt \cdot f = dv$$

und der Verlust an lebendiger Kraft der Partikeln:

$$= p dv$$

Da der Verlust an lebendiger Kraft der Partikeln äquivalent ist
dem Verlust einer Anzahl von Calorieen des Wärmehalts,¹⁾ haben

¹⁾ Vergl. hierzu den folgenden Paragraphen. Für Gase mit je einem
Atom in der Molekel ist der Vorgang des Umsatzes von innerer Energie in
äußere Arbeit mit dem oben im Text Gesagten erschöpfend beschrieben. Ent-
hält je eine Molekel mehrere Atome, so ist noch hinzuzufügen, dafs zunächst

wir also das Resultat der Thermodynamik wiedergefunden, daß dieser Verlust bei adiabatischer Ausdehnung äquivalent ist der geleisteten äußeren Arbeit $p dv$. Der betrachtete Proceß ist eine adiabatische Dehnung; das abgeleitete Resultat ist identisch mit Gleichung (13) auf Seite 186, wenn wir dort $dQ = 0$ setzen:

$$- J. \gamma d\vartheta = p dv$$

wo die linke Seite ja das mechanische Aequivalent der in äußere Arbeit umgewandelten Calorien $\gamma. d\vartheta$ bedeutet.

Zugleich sehen wir an jener Stelle beim Uebergang von Gleichung (13b) zu (14) die Bedeutung von ϑ oder, wie wir jetzt sagen können, der lebendigen Kraft als integrirendem Nenner, genauer noch gemäß dem Resultate am Schluß von § 94: der mittleren lebendigen Kraft je einer Partikel.

§ 97. Schlüsse, die specifischen Wärmen betreffend.

Wir haben gesehen, daß die Kräfte der Gasparkeln unter einander bei deren großen gegenseitigen Entfernungen verschwindend gering sind und nur für die außerordentlich kurzen Zeiten der Zusammenstöße, also in einem gewissen Augenblick immer nur bei einem ungemein kleinen Bruchtheil der Gesamtpartikelzahl sich geltend machen. Von der potentiellen Energie dieser Kräfte kann daher gänzlich abgesehen werden und die ganze Energievermehrung dU des Gases bei Erwärmung als in der Vermehrung der lebendigen Kraft L bestehend angesehen werden. In der Thermodynamik sahen wir, daß für Gase U von v unabhängig ist (Gleichung 7, Seite 184) und also nach Gleichung (4), Seite 180:

$$\frac{dU}{d\vartheta} = J. \gamma$$

wo J das mechanische Wärmeäquivalent und γ die specifische Wärme bei constantem Volumen bedeutete. Diese Gleichung der Thermodynamik galt für die Masseneinheit.

Nach Gleichung (27) ist für eine zunächst beliebige Masse:

$$L = \frac{3}{2} p v$$

die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molekeln in äußere Arbeit umgesetzt wird, dann weiter aber ein innerer Ausgleich zwischen jener Bewegung und der intramolecularen Atombewegung stattfindet. In Bezug auf den Gesamtverlust an lebendiger Kraft der Wärmebewegung gelten dann auch unverändert die obigen Beziehungen zu der Calorienanzahl $\gamma. d\vartheta$.

A. d. H.

und wenn wir auch diese Gleichung auf die Masseneinheit beziehen, kann gesetzt werden:

$$p v = R \vartheta = J. (c - \gamma). \vartheta$$

Bezeichnen wir die lebendige Kraft der Masseneinheit mit \mathfrak{Q} , so wird daher:

$$\frac{d\mathfrak{Q}}{d\vartheta} = \frac{3}{2} J. (c - \gamma) \quad (55)$$

Da wir nun nach den voraufgeschickten Ueberlegungen uns für berechtigt ansehen können, die Zunahme der inneren Energie U gleich zu setzen derjenigen von \mathfrak{Q} , so folgt:

$$J. \gamma = \frac{3}{2} J. (c - \gamma) \quad (56)$$

oder wenn wir wieder das Verhältniß der beiden specifischen Wärmen c/γ mit κ bezeichnen:

$$1 = \frac{3}{2} (\kappa - 1)$$

$$\kappa = \frac{5}{3}$$

Zu der Zeit, als dieses Resultat aus der kinetischen Gastheorie abgeleitet wurde, hatten die experimentellen Bestimmungen von κ , soweit solche gemacht waren, nur Werthe von 1,40 bis 1,41 wie bei den auf Seite 189 erwähnten Gasen, oder bei anderen noch kleinere Werthe ergeben. Zur Erklärung dieses Widerspruchs nahm CLAUSIUS an, daß man Rücksicht nehmen müsse darauf, daß je eine Gas-molekel zusammengesetzt sei aus mehreren Atomen. (Daß dies der Fall sei, haben die Chemiker annehmen müssen wegen der bei chemischen Processen zwischen Gasen auftretenden Volumverhältnisse. Dieselbe Annahme wird aber auch sehr nahe gelegt durch die Thatsache, daß bei der Elektrolyse die Ionen, die als solche pro Valenzstelle mit einem elektrischen Elementarquantum geladen waren, nach ihrer gasförmigen Abscheidung elektrisch neutrale Molekeln bilden. Das erklärt sich am einfachsten durch die Annahme der Verbindung eines positiven und eines negativen Atoms zu einer als Ganzes neutralen Molekel.)¹⁾ Dann würde die Wärmebewegung nicht nur in der Bewegung der Molekeln als Ganzes bestehen, sondern auch in inneren Bewegungen der Atome einer Molekel zu einander, Oscillationen und Rotationen um den Schwerpunkt der letzteren. Nun hatten die Chemiker aus stöchiometrischen Resultaten für den Quecksilberdampf unter Anwendung

¹⁾ Vgl. HELMHOLTZ' Rede zu FARADAY'S Gedächtniß; Vorträge und Reden, Band 2, Braunschweig 1884.

des AVOGADRO'schen Gesetzes geschlossen, daß dessen Molekeln aus nur je einem Atom bestehen. Für ihn könnte es daher keine intramolekulare Energie geben, und es müßte der aus der Theorie berechnete Werth des Verhältnisses der specifischen Wärmen $\alpha = 5/3$ bei Quecksilberdampf sich als zutreffend erweisen. In der That haben KUNDT und WARBURG durch Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in Quecksilberdampf (vgl. Seite 195) für diesen nahezu $\alpha = 5/3$ gefunden. Dadurch hat jene Hypothese von CLAUSIUS einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit gewonnen, daß nämlich die Abweichungen von dem Werthe $\alpha = 5/3$ auf die intramolekulare Energie der mehratomigen Molekeln zurückzuführen seien.

Alle Entwicklungen der früheren Paragraphen behalten aber auch für die Gase mit je zwei oder mehr Atomen in der Molekel Gültigkeit, wenn nur unter L die lebendige Kraft allein der fortschreitenden Bewegung der ganzen Molekeln verstanden wird. Denn der Druck wird allein durch den Anprall der ganzen Molekeln gegen eine Wand hervorgerufen; letztere muß eine herankommende Molekel zurückwerfen und der fortschreitenden Geschwindigkeit ihres Schwerpunktes den entgegengesetzten Werth ertheilen. Erst wenn wir die kinetische Deutung der ganzen inneren Energie als Wärmebewegung zu unseren Berechnungen heranzogen, wie in diesem Paragraphen, müssen wir zu L , zu der lebendigen Kraft der fortschreitenden Bewegung der Molekeln, bei mehratomigen hinzufügen die lebendige Kraft der intramolekularen Bewegungen; letztere wollen wir mit A bezeichnen.

CLAUSIUS macht weiter die Annahme, daß bei einem Gase, dessen Molekeln aus mehreren Atomen bestehen, die beiden Theile L und A der lebendigen Kraft in einem festen Verhältnisse zu einander stehen. Das ist eine durchaus wahrscheinliche Annahme; denn mit zunehmender Lebhaftigkeit der fortschreitenden Bewegung werden die Erschütterungen der Molekeln beim Anprall an Wände oder gegen andere Molekeln immer stärker werden, und durch diese Erschütterungen wird ein Theil der Steigerung der fortschreitenden Bewegung auf die einzelnen Atome übertragen, sodaß auch die lebendige Kraft der intramolekularen Bewegung der letzteren wächst. Wenn daher auch CLAUSIUS den strengen Nachweis nicht lieferte, daß das Verhältniß zwischen der einen (L) und der anderen (A) lebendigen Kraft nothwendig eine constante Größe sei, so ist doch ein erheblicher Anstoß an dieser Hypothese nicht zu nehmen.

Auch noch die Gleichungen dieses Paragraphen bleiben für mehratomige Molekeln bestehen bis einschliesslich (55), nur dass L und \mathcal{Q} die lebendige Kraft allein der fortschreitenden Bewegung bedeuten. Die Zunahme der inneren Energie U pro Masseneinheit ist aber allgemein nicht mehr gleich zu setzen derjenigen von \mathcal{Q} , wie in (56), sondern ihr proportional:¹⁾

$$\frac{dU}{d\mathcal{Q}} = \nu \cdot \frac{d\mathcal{Q}}{d\mathcal{Q}} \quad (57)$$

wo ν ein Factor, der für einatomige Molekeln gleich 1, für andere gröfser als 1 ist, und zwar um so gröfser, je höher die Zahl der Atome in der Molekel, da um so mehr Energie im Verhältnifs auf den intramolekularen Antheil entfällt. An Stelle von (56) tritt allgemeiner:

$$\gamma = \nu \cdot \frac{2}{3} \cdot (c - \gamma)$$

woraus für $\kappa = c/\gamma$:

$$\kappa = 1 + \frac{2}{3\nu}$$

Je gröfser also ν , das heifst aus je mehr Atomen eine Molekel des betreffenden Gases besteht, um so weiter wird der Werth von κ unter $5/3$ heruntersinken, wie in der That gefunden worden ist. Für die auf Seite 189 erwähnten Gase mit je zwei Atomen in einer Molekel hat sich κ nahe = $7/5$ ergeben; daraus würde für sie $\nu = 5/3$ folgen.

Noch eine andere Schlussfolgerung, die spezifische Wärme betreffend, kann in Anknüpfung an Gleichung (53) gezogen werden. Aus dieser wurde damals sogleich nach ihrer Ableitung (Seite 399) geschlossen, dass die mittlere lebendige Kraft (der fortschreitenden Bewegung) je einer Molekel für alle Gase bei derselben Temperatur denselben Werth hat und proportional der absoluten Temperatur zunimmt. Zu diesem Resultat nehmen wir hinzu das Gesetz von AVOGADRO, dass die Zahl der Molekeln in gleichem Volumen ver-

¹⁾ Hierbei ist keine Rücksicht genommen auf die etwaige Aenderung der potentiellen Energie der intramolekularen Kräfte zwischen den Atomen bei steigender Temperatur. Entweder muss diese dann auch proportional dL angenommen werden, oder sie muss gleich Null gesetzt werden. Letzteres geschieht von BOLTZMANN, wenn er die Atome in der Molekel als starr mit einander verbunden annimmt, wie Sitz.-Ber. d. Wiener Akad. 74, p. 553, 1878; er berechnet dann auch wirklich auf Grund dieser Annahme für zweiatomige Molekeln $\kappa = 7/5$, für drei- und mehratomige $\kappa = 4/3$.
A. d. H.

schiedener Gase dieselbe ist bei gleichem Druck und gleicher Temperatur. Dann folgt, daß zwischen verschiedenen Gasen gleicher Druck gleiche Capacität gleicher Volumina für die lebendige Kraft der fortschreitenden Bewegung implicirt. Daraus folgt noch nicht ohne Weiteres gleiche Wärmecapacität gleicher Volumina bei gleichem Druck; aber nach (57) ist die Zunahme der Gesamtenergie das ν -fache von derjenigen der lebendigen Kraft \mathcal{Q} ; und für die Gase: Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff, Stickoxyd, Kohlenoxyd, Chlorwasserstoff ist, wie wir vorhin sahen, übereinstimmend $\nu = 5/3$. Für sie würde daher auch die Wärmecapacität gleicher Volumina bei gleichem Druck dasselbe Multiplum der Capacität für lebendige Kraft der fortschreitenden Molekularbewegung sein; und da letztere dieselben Werthe haben, folgt dasselbe auch für erstere. Dies findet sich auch in der That bestätigt.¹⁾

Fünftes Kapitel.

Erscheinungen, die von den Kräften der Molekeln und von ihrer Raumerfüllung abhängen.

§ 98. Abweichungen von den Gasgesetzen.

Schon wiederholt ist erwähnt worden, daß das BOYLE-MARIOTTEsche und das GAY-LUSSAC'sche Gesetz zwar für die schwer zu verflüssigenden Gase sehr nahe genau gültig sind; aber doch nicht ganz vollkommen. In § 54 wurde auf Seite 225 und 226 gezeigt, daß aus der Annahme, für einen Körper sei $\frac{\partial U}{\partial v} = 0$, für ihn die Zustandsgleichung eines idealen Gases folgt,²⁾ sodafs also strenge Gültigkeit der idealen Gasgesetze zur Voraussetzung hat die strenge Gültigkeit der Unabhängigkeit der inneren Energie U vom Volumen.

¹⁾ Siehe die Columne VII der Tabelle auf Seite 62 bei CLAUSIUS, *Mechan. Wärmetheorie*, Bd. I, 1876. CLAUSIUS hat dort „die spezifische Wärme bei constantem Volumen, dem Volumen nach verglichen mit Luft“; d. h. er bildet die Producte $\gamma \cdot d$, wo d die Masse der Volumeneinheit im Verhältniß zu derjenigen der Luft bedeutet.
A. d. H.

²⁾ Wenn noch die Annahme $b = 0$ (Seite 226) hinzugefügt, d. h. wenn die Raumerfüllung der Molekeln vernachlässigt wird. Auf dieser Abweichung von den Gasgesetzen ist HELMHOLTZ nicht weiter eingegangen; in der allgemeinen Zustandsgleichung von VAN DER WAALS wird sie dagegen berücksichtigt.
A. d. H.

Soweit die Genauigkeit der Resultate ging, erschien diese durch den Versuch von GAY-LUSSAC, vervollkommnet von JOULE (Seite 183 und 184) bewiesen.¹⁾ Indessen konnte die Genauigkeit dieser Versuche nicht sehr weit gehen.

Sehr viel genauere Versuche stellte später JOULE in Gemeinschaft mit Sir WILLIAM THOMSON (Lord Kelvin) in folgender Weise an. Von einer Pumpe wurde ein Luftstrom zuerst durch ein von einem Wasserbad umspültes Schlangenrohr geleitet, um eine bestimmte ablesbare Temperatur anzunehmen. Sodann musste der Luftstrom einen Baumwollpfropf passiren, der in einer Röhre enthalten war. Die Langsamkeit, mit welcher die stark comprimirt Baumwolle die Luft hindurchstreichen liefs, verursachte eine sehr erhebliche Drucksteigerung vor dem Pfropf. Hinter diesem konnte die Temperatur der Luft wieder gemessen werden. Wenn die Pumpe regelmäßig arbeitete, trat nach kurzer Zeit eine stationäre Strömung ein. Wäre die innere Energie eines Gases vom Volumen vollkommen unabhängig, so hätte sich keine Temperaturdifferenz vor und hinter dem Pfropf zeigen dürfen. Es würde nämlich beim Ausströmen der Luft unter dem Einflufs derselben Druckdifferenz, aber ohne Vorhandensein des Pfropfs, Strahlbildung und Erzeugung von lebendiger Kraft dieser Strahlbewegung der Gesammtluftmasse stattfinden; diese lebendige Kraft hätte ihr Aequivalent in Abkühlung des Gases gefunden. Durch den Pfropf wird aber die lebendige Kraft des Strahles im Entstehen verhindert, oder beim Entstehen sogleich wieder vollständig in ungeordnete Wärmebewegung zurückverwandelt. Es zeigte sich nun auch die Temperatur vor und hinter dem Pfropf nahezu, aber doch nicht völlig gleich. Bei Luft und Kohlensäure fanden JOULE und THOMSON eine geringe Abkühlung, den nach ihnen benannten „cooling effect“. Diese Abkühlung ist dadurch zu

¹⁾ Die Schlusfolgerung auf Seite 184, aus welcher die Gleichung (7) dort hervorgeht, ist wohl etwas zu summarisch. Man könnte sie vervollkommen, indem man sich den GAY-LUSSAC'schen Versuch folgendermaßen angestellt denkt. Eine Gasmenge sei in dem einen Theile eines cylindrischen Gefäßes abgesperrt durch einen den Endflächen parallelen Schieber. Der andere Theil des Gefäßes sei evacuirt, enthalte aber eine Reihe sehr nahe benachbarter Schieber, die alle jenem ersten parallel sind. Dieser letztgenannte Schieber werde dann als erster seitlich herausgezogen; für den dann eintretenden Differentialproceß gilt dann genau das auf Seite 184 im Text Gesagte. Wenn dann nach Eintritt des inneren Temperatursausgleiches in der Gasmasse der folgende Schieber seitlich herausgezogen wird u. s. f., so gilt dasselbe für jeden der Differentialprocesse, und daher auch für den Gesamtprocess.

erklären, daß doch noch zwischen den Gasmolekeln schwache Kräfte wirksam sind, welche bei der Vergrößerung der Molekularabstände Arbeit leisten. In den erwähnten Fällen müssen diese Kräfte Anziehungen sein, so daß gegen sie bei Ausdehnung Arbeit geleistet werden muß auf Kosten eines kleinen Theils der lebendigen Kraft der Molekularbewegung, so daß Abkühlung eintritt.¹⁾ Man kann den Werth der letzteren angeben als Bruchtheil derjenigen Abkühlung, welche bei gleich großer adiabatischer reversibler Ausdehnung durch die äußere Arbeitsleistung eintreten würde. Sie betrug in dieser Weise angegeben bei Luft 1/477, bei Kohlensäure 1/77.²⁾

Entsprechend früheren Bemerkungen würde man sich vorzustellen haben, daß bei gewöhnlicher Dichtigkeit nicht alle Molekeln eines Gases durch ihre gegenseitigen Anziehungen den JOULE-THOMSON-Effect verursachen, sondern nur diejenigen Molekeln, die sich einander gerade bis zur Beeinflussung genähert haben. Je weiter ein Gas von der Verflüssigung entfernt ist, um so geringere Abweichungen vom „idealen“ Gas wird es zeigen; das kommt in dem kleineren Werth der obigen Abkühlung für Luft gegenüber Kohlensäure zum Ausdruck. Je mehr man die Molekeln durch Abkühlung oder Compression einander nähert, um so häufiger werden sie bei den Collisionen unter den Einfluß ihrer gegenseitigen Anziehungen kommen; um so mehr wird sich das Verhalten des Gases von dem „idealen“ entfernen, bis schließlich Verflüssigung eintritt.³⁾

Für Wasserstoff war wegen seiner sehr geringen Gasdichte ein besonders kleiner JOULE-THOMSON-Effect zu erwarten. Er beträgt in der That nur etwa 1/13 von demjenigen in Luft. Merkwürdiger-

¹⁾ Diese Abkühlung ist es, welche LINDE bei seinen Kältemaschinen benutzt. Erste Beschreibung Ztschr. d. Ver. deutsch. Ingen. 1895. Weitere Literaturangaben s. BEHN, Jahresber. d. Phys. Ver. Frankf. a. M. 1900/1901. A. d. H.

²⁾ Diese Verhältniszahlen gelten nur für bestimmte Versuchsbedingungen. Meist pflegt man die Größe des JOULE-THOMSON-Effectes in der Weise anzugeben, daß pro Atmosphäre Druckdifferenz und bei 0° C. die Abkühlung für Luft 0,276°, für Kohlensäure 1,39° beträgt. — Ueber die Abhängigkeit des cooling effects von der Temperatur und ausführlichere Theorie vgl. KIRCHHOFF, Theorie der Wärme, pag. 84—87. A. d. H.

³⁾ Die Richtigkeit dieser Auffassung wird bewiesen durch die quantitative Berechenbarkeit des JOULE-THOMSON-Effectes aus der VAN DER WAALS'schen Zustandsgleichung; siehe dessen: „Continuität d. gasförm. u. flüss. Zustandes“, deutsch von ROTK, Leipzig 1881, pag. 112—116. A. d. H.

weise hat er aber auch umgekehrten Sinn, das heißt: die außerordentlich kleine Temperaturänderung bei arbeitsloser Ausdehnung besteht in einer Erwärmung.¹⁾

§ 99. Erscheinungen, die von der Weglänge der Molekeln abhängen.

Zu Beginn des § 89 haben wir schon besprochen, daß es Erscheinungen giebt, die nur durch die Annahme sehr häufiger Collisionen zwischen den Gasmolekeln erklärbar sind, so daß sie jedesmal nach einer sehr kurzen geradlinigen Bahn von dieser durch einen Stoß in einen anderen Weg nach seitlicher Richtung hin oder sogar rückwärts abgelenkt werden. Nur bei dieser Annahme sind die sehr großen molekularen Geschwindigkeiten, die wir in § 88 berechnet, mit den Thatsachen vereinbar. Als Ursache der Häufigkeit der Collisionen würden wir dann die räumliche Ausdehnung entweder der undurchdringlichen Molekelmasse selbst, oder des Merkmalsgebietes ihrer Kraftwirkung anzusehen haben.

Zur Annahme sehr kurzer Zwischenzeiten zwischen zwei Zusammenstößen nöthigt erstens die gegenüber den molekularen Geschwindigkeiten langsame Diffusion. Daß diese eine ziemliche Zeit erfordert, sehen wir ja, wenn zwei verschieden schwere Gase, z. B. Kohlensäure und Luft, Luft und Leuchtgas oder Wasserstoff über einander geschichtet werden und man sorgfältig vermeidet, Strömungen durch Temperaturunterschiede oder mechanische Störungen hervorzurufen. Offenbar ist die Schnelligkeit der Diffusion abhängig von der Zahl der Zusammenstöße und um so kleiner, je häufiger letztere sind. Ganz analog ist der Vorgang der Wärmeleitung im Inneren eines Gases, wenn über einen kalten Theil einer Gasmasse darübergeschichtet ist eine heißere Menge desselben Gases. Dann geschieht die Uebertragung der Wärme nur sehr langsam; und zwar geschieht sie einerseits dadurch, daß Molekeln mit größerer lebendiger Kraft aus dem oberen wärmeren Theile hineinschießen in den unteren kälteren Theil; andererseits auch dadurch, daß die größere lebendige Kraft der oberen Molekeln durch die Zusammenstöße übertragen wird auf die unteren. Auf beiderlei Weise hängt die wahre Wärmeleitung ab von der Zahl der Collisionen. Nicht zu verwechseln ist

¹⁾ Aber nur bei gewöhnlichen Temperaturen. Bei hinreichender Annäherung der Molekeln durch Temperaturerniedrigung besteht auch für Wasserstoff der JOULE-THOMSON-EFFECT in einer Abkühlung. Vgl. K. OLSZEWSKI, Ann. d. Phys. 7, p. 818, 1902. A. d. H.

damit der Temperatúrausgleich durch Convection, wenn die Erwärmung eines Gases von einer tiefer befindlichen Stelle ausgeht und die leichter gewordenen wärmeren Theile in die Höhe steigen. Diese Convection geschieht schnell, die wahre Leitung aber langsam. Ein drittes hierhin gehöriges Phänomen ist die sogenannte innere Reibung. Es können Schichten desselben Gases an einander grenzen, welche verschiedene Geschwindigkeiten haben, z. B. ein Strahl bewegter Luft grenzt an ruhende umgebende Luft; oder im oberen Theile eines cylindrischen Gefäßes wird eine Wirbelbewegung erzeugt, während der untere Theil anfänglich nicht mitwirbelt. Dann verharren die beiden Schichten nicht dauernd in diesem Bewegungsunterschied; die ruhende wird allmählich mit hineingezogen in die Bewegung, während die bewegte gleichzeitig an Geschwindigkeit verliert. Ganz ähnlich erscheint der Vorgang, daß statt eines oberen wirbelnden Theiles des Gases etwa vorhanden ist eine rotirende feste Scheibe, welche die mit ihr in Berührung befindliche Gasmenge allmählich hineinzieht in ihre Drehung, während sie selbst solche verliert. Diesen Verlust bezeichnet man dann allgemein in der Mechanik als durch Reibung hervorgerufen, in diesem Fall durch Reibung jener Scheibe an dem umgebenden Gase. Entsprechend hat man die Mittheilung von Bewegung einer bewegten an eine ruhende Gasschicht innere Reibung genannt. Der Vorgang würde so zu erklären sein, daß wir die Bewegung der Molekeln in dem Gasstrom als eine zusammengesetzte zu betrachten haben, zusammengesetzt aus der ungeordneten Wärmebewegung, deren Vertheilung dem MAXWELL'schen Gesetze folgt, und aus einer allen Molekeln gemeinsamen Bewegungscomponente, welche der Strömung der Gesamtmasse entspricht. In Folge der Wärmebewegung fahren nun einzelne Theilchen aus dem Strahle seitlich heraus und übertragen dabei die Strömungsgeschwindigkeit auf die benachbarten Molekeln, denen eine solche ursprünglich nicht zukam, indem sie mit ihnen zusammenstoßen.

Alle drei betrachteten Vorgänge können wir als Vermischungen bezeichnen, die Diffusion als Vermischung chemisch verschiedener Molekeln, die Wärmeleitung als Vermischung von Molekeln mit verschiedener Stärke der Wärmebewegung, und die innere Reibung als Vermischung von Molekeln mit verschiedener Geschwindigkeit einer gemeinsamen Fortbewegung im Raume. Diese drei Arten von Vermischungen werden alle um so schneller vor sich gehen, je größer die mittlere Länge je eines der geradlinigen Wegstücke ist, die eine Molekel zwischen zwei Zusammenstößen mit anderen zurücklegt. In

einer Theorie jener Erscheinungen wird diese mittlere geradlinige Weglänge eine wesentliche Rolle spielen. Man hat nun durch die messenden Beobachtungen jener Phänomene bestätigt, daß sie diejenige Abhängigkeit von den physikalischen Bedingungen zeigen, welche die Theorie erwarten läßt, namentlich soweit sich Schlüsse ziehen lassen ohne besondere Voraussetzungen über die Gesetze der Molekularkräfte. Andererseits giebt eine solche Theorie die Möglichkeit an die Hand, aus den gemessenen Coefficienten der Vermischungsvorgänge die mittlere geradlinige Weglänge der Molekeln zu berechnen.

Wir wollen hier nur einige der Schlüsse entwickeln, welche sich ohne gröfsere Rechnungen ergeben. Wenn die Dichtigkeit eines Gasvolumens ungeändert bleibt, aber die Temperatur gesteigert wird, so nimmt die Geschwindigkeit der Wärmebewegung zu. Jedenfalls also folgt zunächst, ohne daß hierzu auf die Zusammenstöße eingegangen werden müßte, daß die Geschwindigkeit der drei betrachteten Mischungsvorgänge mit steigender Temperatur zunimmt, wie in der That beobachtet worden ist.

Gehen wir jetzt auf die mittlere Weglänge ein. Wenn bei ungeänderter Temperatur die Dichtigkeit erhöht wird, so nimmt die Zahl derjenigen Molekeln, welche einer sich bewegenden, anderen in den Weg kommen, proportional der Dichtigkeit zu. Denn einer Molekel kommt ein gewisser Querschnitt q ihrer Molekularwirkungen rings um die Bahn ihres Schwerpunktes herum zu. Würde sie ihrer Bewegung während einer Zeit t geradlinig mit der Geschwindigkeit c fortsetzen, so bestreicht der Querschnitt ihrer Molekularwirkungen einen Raum von der Gröfse $q.ct$. Ist nun weiter \mathfrak{N} die Zahl der Molekeln pro Volumeneinheit, so wären in jenem Raum vorhanden $\mathfrak{N}.q.ct$ Molekeln. Wenn diese in jenem Raum gleichmäfsig vertheilt und ruhend wären, würde die früheste Collision der bewegten Molekel mit der ersten ruhenden nach Zurücklegung eines Weges erfolgen, der gleich wäre dem zuerst gedachten, aber wegen den Collisionen nicht wirklichen Wege, von der Länge ct , dividirt durch die Zahl der Molekeln in dem bestrichenen Raum. Also wird die Weglänge bis zur ersten Collision gleich:

$$\frac{ct}{\mathfrak{N}.q.ct} = \frac{1}{\mathfrak{N}.q}$$

Wenn nun auch die in dem bestrichenen Raum vorhandenen Molekeln thatsächlich nicht ruhen und nicht gleichmäfsig verteilt sind, so ist

ja doch dieselbe Ueberlegung auch nicht nur für eine stoßende Molekel, sondern für überaus viele zu machen, so daß für den Mittelwerth aller dieser Collisionen die Weglänge jedenfalls nahe denselben Werth erhalten wird, wie wenn alle anderen Molekeln ruhten und gleichmäÙig verteilt wären. Zunächst zeigt der abgeleitete Werth für die mittlere Weglänge, daß sie der Molekelzahl pro Volumeneinheit und damit also auch der Dichtigkeit umgekehrt proportional ist. Für die Diffusion, die Wärmeleitung, die innere Reibung kommt aber nicht nur das Vordringen einer Molekel, sondern die vordringende Gesamtzahl der chemisch, thermisch, mechanisch verschiedenen Molekeln durch eine Grenzfläche dieser Verschiedenheiten hindurch in Betracht. Diese Gesamtzahl ist nun der Dichtigkeit direct proportional; die Weglänge des Eindringens jeder einzelnen Molekel ihr umgekehrt proportional; also die Schnelligkeit des Transports nicht nur einer Molekel, sondern der Gesamtzahl von der Dichtigkeit unabhängig. Die experimentellen Untersuchungen über die innere Reibung, Wärmeleitung, Diffusion haben in der That dieses überraschende Resultat der Theorie bestätigt.

Diese Unabhängigkeit der inneren Reibung von der Dichtigkeit zeigt sich insbesondere bei der Verdünnung von Gasen. Verdünnte Gase verhalten sich in Bezug auf alle durch die Reibung bedingten Phänomene wie zähe Flüssigkeiten. Man kann deren Verhalten dahin charakterisiren, daß der Einfluß der Reibung über denjenigen des Beharrungsvermögens überwiegt; dies zeigt sich z. B. wenn man eine zähe Flüssigkeit in Rotation versetzt hat, daß sie dem Beharrungsvermögen entgegen sehr schnell zur Ruhe kommt. Wenn man nun ein Gas verdünnt, so nehmen Dichtigkeit und Beharrungsvermögen ab, die Reibung aber bleibt, wie wir vorhin aus unseren Ueberlegungen folgerten, ungeändert; also wird deren Einfluß immer mehr dem Beharrungsvermögen gegenüber hervortreten, so daß Erscheinungen eintreten ähnlich denen bei zähen Flüssigkeiten.

Die Unabhängigkeit der inneren Reibung von der Dichtigkeit findet sich nicht mehr bestätigt bei den allergrößten Verdünnungen. Indessen wird bei diesen auch die mittlere Weglänge so groß, daß der Einfluß der Gefäßwände sich geltend machen muß, worauf wir sogleich noch einmal zurückkommen werden.

Durch die auseinandergesetzte Gemeinsamkeit der Gesichtspunkte für die Theorie der Diffusion, der Wärmeleitung und der inneren Reibung werden sich nun weiter numerische Beziehungen

zwischen den Coefficienten ergeben, durch welche diese drei Erscheinungen charakterisirt werden, und diese theoretisch abgeleiteten Beziehungen haben sich auch im Grofsen und Ganzen experimentell bestätigt gefunden.

Die Ableitung des Ausdruckes von Seite 414 für die mittlere Weglänge unter den dort gemachten vereinfachenden Annahmen rührt von CLAUDIUS her, der seinen Ausdruck weiterhin verbessert hat durch Berücksichtigung der Bewegung aller Molekeln. Weiter ist sie dann noch verbessert worden durch Berücksichtigung der Verschiedenheit der Geschwindigkeiten der einzelnen Molekeln. Auch sind noch die Unterschiede der relativen Lagen zweier Molekeln im Augenblick des Zusammenstofses in Rechnung zu ziehen, was durch verschiedene Theorien in verschiedener, von keiner in ganz zuverlässiger Weise geschieht, so dafs auch die Resultate der Theorien nicht ganz mit einander übereinstimmen. Da die verschiedenen Rechnungen aber so ziemlich zu denselben Resultaten führen, mufs man ihnen doch eine gewisse Wahrscheinlichkeit zugestehen. Durch Anwendung der von diesen Theorien abgeleiteten Formeln, welche den Zusammenhang zwischen mittlerer Weglänge und den Coefficienten der Diffusion, der Wärmeleitung und der inneren Reibung ergeben, läfst sich aus den beobachteten Werthen der letzteren Coefficienten die mittlere Weglänge berechnen. Die gefundenen Zahlen liegen um $\frac{1}{10000}$ mm herum, also wie für die Zulässigkeit der in § 88 berechneten grofsen Werthe der Geschwindigkeiten verlangt werden mufste, ungemein kleine Längen. Man hat berechnet beim Druck einer Atmosphäre für:

Luft	0,000 086 mm
Sauerstoff	0,000 089 „
Stickstoff	0,000 084 „
Kohlenoxyd	0,000 084 „
Kohlensäure	0,000 058 „
Wasserstoff	0,000 160 „

Diese Zahlen können wenigstens dazu dienen, eine Vorstellung von der minimalen Kürze der geradlinigen Wege zwischen zwei Zusammenstofsen und der auferordentlichen Häufigkeit der letzteren zu geben.

Andererseits sieht man, dafs bei Verdünnung auf ein Milliontel, die in stark evacuirten Röhren erreicht wird, die Weglänge der

Luftmolekeln schon gleich 86 mm wird, so daß die Gefäßwände sich bereits bei den einzelnen geradlinigen Wegen der Molekeln störend geltend machen und es sich erklärt, daß bei derartig hohen Verdünnungen die Gesetze der Erscheinungen ganz andere werden.

Eine völlig von den vorhergehenden verschiedene Theorie der Wärmeleitung, inneren Reibung und Diffusion hat MAXWELL aufgestellt, indem er zwischen zwei Molekeln Kräfte annimmt, die der fünften Potenz ihrer Entfernung von einander umgekehrt proportional sind. Die beiden Molekeln beschreiben dann, hinreichend nahe gekommen, hyperbelähnliche Bahnen um den gemeinsamen Schwerpunkt. Der Asymptotenwinkel giebt die Richtungsänderung der Bahn an, und auf diese Ablenkung von einer einmal eingeschlagenen Richtung wird es in der Theorie jener Mischungsvorgänge ankommen. Andererseits wird der Asymptotenwinkel abhängen von dem Gesetz der Molekularkraft, und da wir sonst nichts über diese wissen, hat MAXWELL sie der fünften Potenz der Entfernungen umgekehrt proportional gesetzt, wesentlich nur deshalb, weil dies die günstigste Voraussetzung für die Durchführbarkeit der Rechnung ist. Immerhin ist die MAXWELL'sche Theorie in sich consequent, während eine widerspruchslose Verfolgung der anderen Theorien nicht gelingt.¹⁾

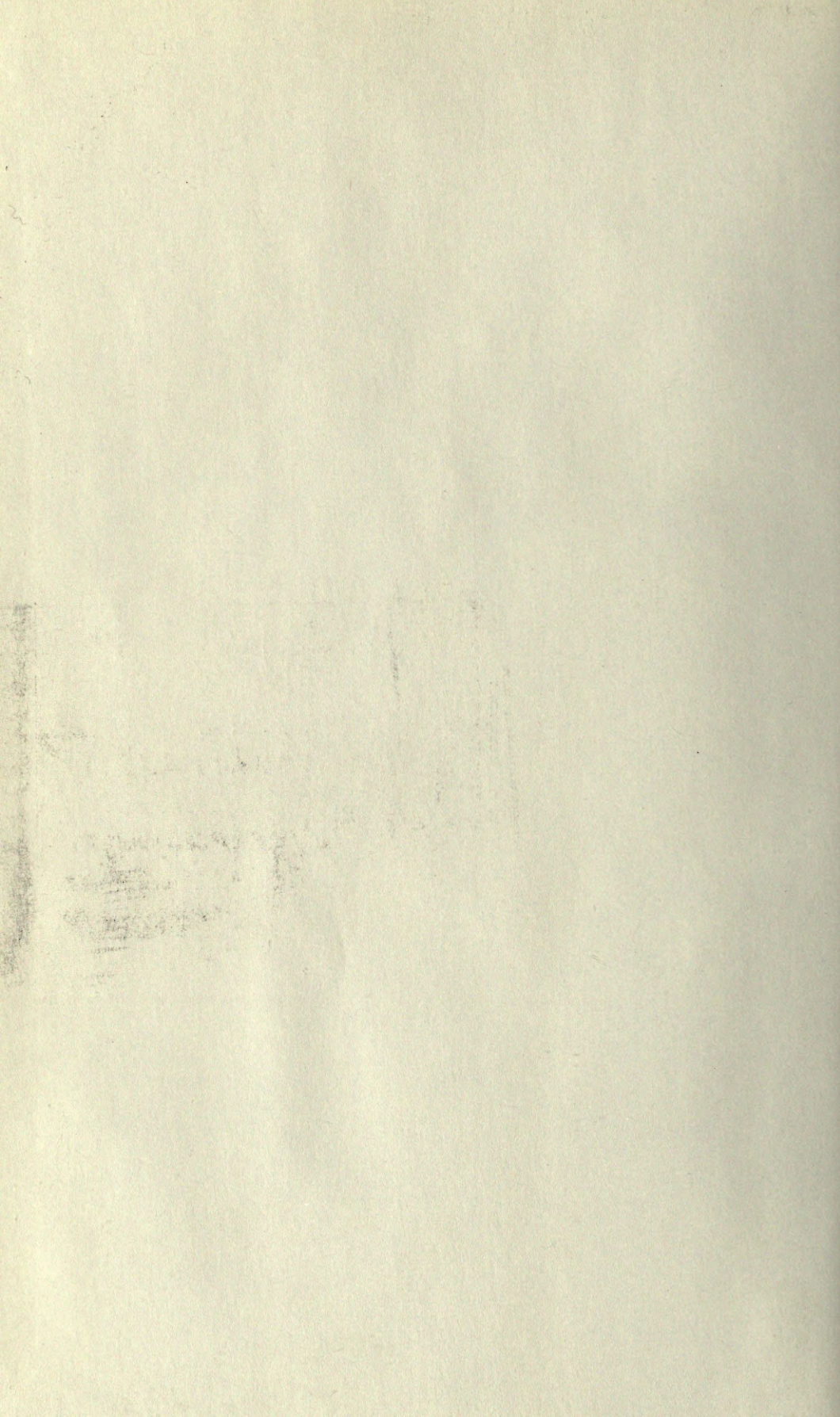
¹⁾ Vgl. KIRCHHOFF, Theorie der Wärme, p. 210.

Berichtigungen und Zusätze.

- Seite 9 Zeile 20 v. o. statt: Fortsetzung lies: Fortsetzung.
- „ 10 letzte Zeile statt: ϑ lies: ϑ_c .
- „ 21 Zeile 16 v. o. statt: das lies: dafs.
- „ 35 Columnentitel soll heißen: Wärmeströmung an Grenzfläche zweier Leiter.
- „ 36 Zeile 3 v. o. statt: „dann fließt“ u. s. w. lies: „dann ist die zur Grenzfläche senkrechte Componente der Gesamtströmung, oder der Zustrom zur Grenzfläche der Richtung von N_1 “ u. s. w. wie Zeile 4.
- Zeile 6 v. o. hinter „Der Abflufs“ einzuschalten: „von der Grenzfläche weg oder die auf ihr senkrechte Componente der Gesamtströmung“.
- Für beide Stellen ist auf das in den letzten Zeilen von Seite 27 Gesagte zu verweisen.
- „ 44 Zeile 3 v. u. statt: $\frac{\partial \vartheta_1'}{\partial N_1}$ lies: $\frac{\partial \vartheta_1'}{\partial N}$.
- „ 47 letzte Zeile statt: Ebenen lies: Ebene.
- „ 48 Zeile 6 v. u. „Körper“ an das Ende von Zeile 7 v. u. zu setzen.
- „ 51 Zeile 16 v. o. statt: linken lies: rechten.
- „ 51 Zeile 9 v. u. statt: GREENS'chen lies: GREEN'schen.
- „ 53 Zeile 10 v. o. statt: viel mehr lies: vielmehr.
- „ 56 Zeile 3 v. u. statt: ϑa lies: ϑ_a .
- „ 58 erste Zeile statt: dem lies: den.
- „ 63 Zeile 8 v. o. statt: Störung lies: Strömung.
- „ 68 Zeile 3 v. o. statt: $d\vartheta/dr$ lies: $d\vartheta/d\rho$.
- „ 70 Zeile 10 bis 15 von oben: Von diesen Bedenken frei ist die Art der Ableitung von Gleichung (39), wie sie z. B. KIRCHHOFF, Theorie der Wärme, Seite 34 giebt.
- „ 87 Columnentitel lies: enthaltend.
- „ 89 Zeile 15 v. o. statt: ds^s lies: ds .
- „ 89 Zeile 7 v. u. statt: n lies: $n + 1$.
- „ 93 Zeile 18 v. o. statt: Cocinus lies: Cosinus.
- „ 94 Zeile 15 v. o. hinter „Werthe von t “ einzufügen: „und betrachten wir auch den Anfangszustand als für solche Werthe von t gegeben“, so ist u. s. w.
- „ 162—164. Dieser Beweis rührt dem Principe nach von BALFOUR STEWART her; siehe über ihn KAYSER, Handb. d. Spektroskopie, II. p. 8—12, 1902.

Seite 165—166. Gegen einen derartigen Beweis läßt sich einwenden, daß vollkommene Durchsichtigkeit und Dispersion eines Prismas sich ausschließen; s. KAYSER l. c. p. 27. Dieser Einwand entfällt, wenn man den Beweis nicht wie HELMHOLTZ für ein Prisma durchführt, sondern für ein concaves Beugungsgitter, dessen Benutzbarkeit zu demselben Zweck übrigens H. selbst angiebt (im Text einige Zeilen vor Fig. 23). Vergl. Zeitschr. f. wiss. Photogr. u. Photo-physik, I. Nr. 1, 1903.

- „ 181 Zeile vor Gleichung (5) statt: $\frac{\partial U}{\partial v}$ lies: $\frac{\partial U}{\partial \vartheta}$.
- „ 184 sechstvorhergehende Zeile vor Gleichung (7): vor „Gegendruck“ füge hinzu „äußere“. — Zu den Schlußfolgerungen, die an dieser Stelle aus GAY-LUSSAC'S Versuch, vervollkommenet von JOULE, gezogen werden, vergl. das auf S. 372 unten, 373 oben Gesagte; sowie die Anm. auf S. 410.
- „ 211 Zeile 7 v. u. statt: $\left(p \frac{\partial v}{\partial S}\right)_{s_1}$ lies: $\left(p \frac{\partial v}{\partial \vartheta}\right)_{s_1}$.
- „ 259 Zeile 7 v. u. statt: Membranen lies: Membranen.
- „ 276 erste Zeile statt: geschen lies: geschehen.
- „ 279 Zeile 3 und 4 v. o. lies: „kann entweder mechanische Arbeit leisten, oder“ . . .
- „ 284 Zeile 8 v. o. statt: ragirenden lies: reagirenden.
- „ 285 Zeile 14 v. o. statt: äusere lies: äußere.
- „ 287 Zeile 14 v. o. statt: den lies: denen.
- „ 287 Zeile 13 v. u. hinzuzufügen: „und muß“.
- „ 304 in der Tabelle, Temperaturcoefficient von WARREN DE LA RUE'S Element mit 25 H₂O, statt: 106 lies: 202.
- „ 307 Zeile 7 v. u. statt: chemischer lies: chemischen.
- „ 314 nach Gleichung (95) wäre darauf aufmerksam zu machen, daß F_h nur Function von h und ϑ ist, nicht von s oder w einzeln.
- „ 320 zu der Anmerkung: eine eingehende Discussion dieses Beweises und die Widerlegung der möglichen Einwände muß einer besonderen ausführlicheren Publication vorbehalten bleiben.
- „ 337 zu den letzten drei Zeilen vergl. auch die Stelle in einem hinterlassenen Manuscript, das KÖNIGSBERGER in seiner HELMHOLTZ-Biographie II. p. 371 unten, 372 oben, zum Abdruck bringt.



SEP 16 1971

QC Helmholtz, Hermann Ludwig
254 Ferdinand von
H45 Vorlesungen über Theorie
 der Wärme

Physical &
Applied Sci.

PLEASE DO NOT REMOVE
CARDS OR SLIPS FROM THIS POCKET

UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY
