

**Abhandlungen
der Bayerischen Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse**

Neue Folge Heft 59
1950

Ein Kapitel aus der
**Vorlesung von Franz Neumann
über mechanische Wärmetheorie**
Königsberg 1854/55

Ausgearbeitet von Carl Neumann

Herausgegeben von
Ernst Richard Neumann

Mit 7 Figuren im Text

Vorgelegt von Herrn A. Sommerfeld am 2. Dezember 1949

München 1950
Verlag der Bayerischen Akademie der Wissenschaften
in Kommission bei der C. H. Beck'schen Verlagsbuchhandlung München

Abhandlungen
der Bayerischen Akademie der Wissenschaften
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

Neue Folge, Heft 20

1904

Ein Kapitel aus der
Vorlesung von Franz Neumann
über mechanische Wärmetheorie

Königsberg 1898

Ausgegeben von Carl Neumann

Herausgegeben von

Herrn Franz Neumann

Mit 2 Figuren im Text

Vorleser von Herrn A. Koenigsfeld am 1. Dezember 1897

München 1950

Verlag der Bayerischen Akademie der Wissenschaften

Gedruckt in der C. H. Beck'schen Buchdruckerei, Nördlingen

Printed in Germany

VORWORT

Carl Neumann hat mehrfach erklärt,¹ daß nach Angaben seines Vaters Franz Neumann dieser die Grundzüge der heute als mechanische Wärmetheorie bezeichneten Lehre bereits in seinen Königsberger Vorlesungen eingehend entwickelt habe, und zwar schon vor 1850, dem Jahre, in dem Clausius' erste Arbeit über diesen Gegenstand erschien. Eine große Rolle hat bei ihm der Begriff des „Arbeitsvorrates“ gespielt, eine Bezeichnung für das, was man jetzt allgemein Energie nennt, die er zeitlebens beibehalten hat. – Franz Neumann hatte den Wunsch geäußert, daß deshalb bei Herausgabe seiner Vorlesungen dem geplanten Bande über Wärme, wenn möglich, ein Vorlesungsheft aus jener Zeit vor 1850 zugrunde gelegt werden möge. Leider ist es Carl Neumann trotz eifrigster Bemühungen nicht gelungen, ein passendes Heft aus jenen Jahren aufzufinden, und so mußte auf eine solche dokumentarische Festlegung dieser älteren Überlegungen Franz Neumanns verzichtet werden.

Auch sonst hat über der Herausgabe von Franz Neumanns Vorlesungen über Wärme ein unglücklicher Stern gestanden: Der Band sollte zwei Teile umfassen, von denen der erste die experimentellen Grundlagen enthalten, der zweite aber die mechanische Theorie der Wärme behandeln sollte. Von diesem zweiten Teile lag (nach Briefen) bereits 1895 eine druckfertige Bearbeitung von Carl Neumann vor. Da sich der Herausgabe des ersten Teiles Schwierigkeiten entgegenstellten (der Bearbeiter, Prof. Pernet in Zürich, verstarb vor Ablieferung eines Manuskriptes), hat sich dann Carl Neumann zeitweilig mit dem Gedanken getragen, den zweiten Teil über die mechanische Wärmetheorie allein zu veröffentlichen; aber auch dieser Plan ist nicht zur Ausführung gekommen. Das druckfertige Manuskript fand sich in seinem Nachlaß vor (möglicherweise seit 1895 teilweise umgearbeitet), und ihm ist das hier zum Abdruck gelangende Kapitel entnommen.

Diesem Manuskript von Carl Neumann liegt eine Ausarbeitung zugrunde, die H. Wild (später Akademiker in Petersburg, bekannter Meteorologe) nach einer im Sommer 1854 oder Winter 1854/55 von Franz Neumann gehaltenen Vorlesung angefertigt hat. Die Bearbeitung ist in Anordnung und Darstellung des Stoffes eine sehr freie. Die ganze *Form* trägt ausgesprochen Carl Neumannsches Gepräge, aber *inhaltlich* ist tatsächlich alles hier Abgedruckte in jener Vorlesung von Franz Neumann von 1854/55 enthalten – nur die Bemerkung auf S. 12 findet sich (ähnlich) erst in Vorlesungen aus späteren Jahren.

Bei der hier vorliegenden Wiedergabe des einen Kapitels habe ich mich bemüht, möglichst wenig an der Carl Neumannschen Darstellung zu ändern. So habe ich mich auch trotz einer gewissen Weitschweifigkeit derselben nur an wenigen Stellen zu kleineren Kürzungen entschlossen, um die markante Ausdrucksweise Carl Neumanns voll auf den Leser wirken zu lassen.

¹ Vgl. das Vorwort zu Bd. II von „Franz Neumanns gesammelten Abhandlungen“ (Leipzig bei Teubner 1906), daselbst p. XIII u. XIV – ferner in der Schrift von P. Volkmann „Franz Neumann (1798–1895)“ (Leipzig bei Teubner 1896), S. 35–37.

Vielmals danken möchte ich noch Herrn A. Sommerfeld für das Interesse, das er an dieser Hinterlassenschaft Franz Neumanns genommen hat. Seinen Bemühungen ist es zu danken, daß dieses Kapitel hier zum Abdruck gelangen kann.

Bad Homburg v. d. Höhe, den 8. November 1949

Ernst Richard Neumann

EINFÜHRUNG

Von Ernst Richard Neumann

Das hier zum Abdruck kommende Kapitel der Franz Neumannschen Vorlesung trägt bei Carl Neumann die Überschrift: „Darlegung der mechanischen Wärmetheorie“ und ist das dritte seines Manuskriptes. Es enthält die Grundlegung und (in der heute allgemein üblichen Bezeichnungsweise) den ersten Hauptsatz der Theorie.

Da scheint es mir unabweisbar, in Kürze auch über den sonstigen Inhalt des Manuskriptes, vor allem der beiden vorhergehenden Kapitel, zu berichten, und dabei den Leser auch sogleich mit den angewandten Bezeichnungen bekannt zu machen.

Im ersten Kapitel wird der älteren Vorstellung von einem besonderen Wärmestoff (Kalorikum) die Auffassung der Wärme als Bewegung der kleinsten Teilchen entgegengestellt und auf die der Ausbildung dieses Gedankens gewidmeten Betrachtungen von Daniel Bernoulli eingegangen. Dann wird die Äquivalenz von Arbeit und Wärme besprochen und neben der Jouleschen auch die *von Franz Neumann selbst 1853 durchgeführte Bestimmung des mechanischen Wärmeäquivalentes* behandelt: Eine horizontal schwingende Magnetnadel wird bekanntlich, sobald man einen in ihrer Nähe befindlichen Kupferring schließt, stark gedämpft und daher rasch zur Ruhe kommen. Die verlorene lebendige Kraft der Nadel findet sich dann im Kupferring als Joulesche Wärme der in ihm induzierten elektrischen Ströme. Durch kalorimetrische Messung dieser Wärme und Vergleich mit der ursprünglichen lebendigen Kraft der Nadel hat Neumann das mechanische Wärmeäquivalent zu 429 kgm pro Kalorie bestimmt, in guter Übereinstimmung mit dem Jouleschen Wert von 425 kgm.

Das zweite Kapitel des Carl Neumannschen Manuskriptes bringt zunächst eine eingehende Darstellung der bekannten Zustandsdiagramme in einer $v\phi$ -Ebene. Dabei werden ausführlich die „Temperaturkurven“ und die „kalorischen Kurven“ besprochen, wie Franz Neumann die heute allgemein als Isothermen bzw. Adiabaten bezeichneten Kurven nennt: Es wird, was für das folgende wichtig, für beliebige Substanzen das Typische in der Lage der Temperaturkurven gegeneinander sowie relativ zu den kalorischen Kurven erörtert. Die Gleichungen dieser beiden Kurvenscharen seien:

$$\begin{aligned} \varphi(v, \phi) = t = \text{const} & \text{ (Temperaturkurven),} \\ \psi(v, \phi) = u = \text{const} & \text{ (kalorische Kurven),} \end{aligned}$$

so daß u der Parameter der letzteren Kurven ist, wie t (die Temperatur) der der ersteren. – Im zweiten Teile des Kapitels wird dann ausführlich auf die *Carnotschen Untersuchungen* eingegangen, obwohl sie noch auf der alten Vorstellung von einem besonderen Wärmestoff basieren. Franz Neumann schließt diese Ausführungen mit dem „Carnotschen Satz“, der in einer vorläufigen Formulierung aussagt, daß die Funktionaldeterminante der Funktionen φ und ψ ,

$$(\beta) \quad \frac{\partial \varphi}{\partial p} \frac{\partial \psi}{\partial v} - \frac{\partial \varphi}{\partial v} \frac{\partial \psi}{\partial p} = \frac{1}{\pi(u)f(t)}$$

ist, d. h. in das Produkt zweier Faktoren zerfällt, deren einer nur von u , der andere nur von t abhängt, und zwar trägt dieser von t abhängige Faktor, also die Funktion $f(t)$, *universellen Charakter*, d. h. ist unabhängig von der speziellen Natur der betrachteten Substanz.

Daß der Carnotsche Satz in dieser Form auch in der mechanischen Wärmetheorie, also auch, wenn wir die Annahme eines Wärmestoffes aufgeben, seine Gültigkeit behält, ist neben der Grundlegung der Theorie ein Hauptergebnis des unten abgedruckten dritten Kapitels (vgl. die Bemerkungen auf S. 15 und 22).

Die weiteren Kapitel des Carl Neumannschen Manuskriptes behandeln die Anwendung der Theorie speziell auf ideale Gase, wobei dann jene universelle Funktion $f(t)$ ihre Bestimmung findet, ferner die Anwendung auf den Verdampfungsprozeß und (sehr kurz) die Anwendung auf feste und flüssige Substanzen.

DARLEGUNG DER MECHANISCHEN WÄRMETHEORIE

Nach dem Manuskript von Carl Neumann

Wenn man mit Carnot die Wärme als eine besondere Materie (Kalorikum) ansieht, so gelangt man mit Notwendigkeit zu der Vorstellung, daß eine durch eine adiathermane Umkleidung gegen Wärmeaufnahme und Wärmeabgabe geschützte elastische Substanz bei irgendwelchen Zustandsänderungen konstant *ein und dieselbe Wärmemenge* in sich enthält, und daß also eine sogenannte kalorische Kurve als eine *Kurve konstanten Kalorikums* aufzufassen ist. Im Sinne Carnots war daher für den Wärmehalt Q zu setzen:

$$(C) \quad Q = \Psi(u),$$

wenn u den Parameter der kalorischen Kurven bedeutet (vgl. oben S. 5).

Wir haben nun aber an früherer Stelle gesehen, daß die materielle Auffassung der Wärme mit der Erfahrung *in Widerspruch* steht, daß man vielmehr auf Grund der experimentellen Untersuchungen die Wärme als eine *Molekularbewegung* anzusehen gezwungen ist. Auch haben wir dort gesehen, daß diese Molekularbewegung unter Umständen aus *sichtbarer Bewegung* resp. aus *Arbeit* entstehen kann. Kurz, wir haben gesehen, daß *Wärme, sichtbare Bewegung* und *Arbeit* untereinander äquivalent und ineinander verwandelbar sind. Denkt man sich z. B. eine elastische Substanz M mit einer adiathermanen Umkleidung versehen, und läßt man sodann die Substanz durch Verringerung der ihr aufgebürdeten Belastung P (vgl. Fig. 1) sich mehr und mehr expandieren, so ist es sehr wohl möglich, daß

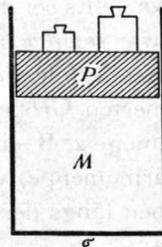


Fig. 1

ein Teil der in der Substanz enthaltenen Molekularbewegung bei dieser Expansion ihre Form wechselt und sich in Arbeit verwandelt, daß also die in der Substanz enthaltene Molekularbewegung oder (mit anderen Worten) die in der Substanz enthaltene Wärmemenge im Laufe jener Expansion mehr und mehr abnimmt. Kurz, es ist möglich, daß die in der Substanz enthaltene Wärmemenge beim Fortgang längs einer kalorischen Kurve *sich ändert*.

Mit anderen Worten: *Durch die früher angegebenen experimentellen Untersuchungen gelangen wir zu der Einsicht, daß die kalorischen Kurven keineswegs als Kurven konstan-*

ten Kalorikums anzusehen sind, und daß also demgemäß auch die Formel $Q = \Psi(u)$ zu verwerfen ist.

Hiermit ist ein wesentliches Fundament der Carnotschen Betrachtungen erschüttert, und wir sehen uns daher gezwungen, den Aufbau der Theorie von neuem zu beginnen.

Dabei wird sich folgende überraschende Tatsache ergeben: Trotz der gänzlich veränderten Grundvorstellung, von der wir ausgehen, wird manches der früheren Resultate unverändert seine Gültigkeit behaupten (vor allem der sogenannte Carnotsche Satz, wie schon S. 6 angemerkt wurde). Daher wird vieles von den Carnotschen Überlegungen in die neue Theorie hinübergerettet werden können.

§ 1

Über diejenigen Wärmemengen, welche eine elastische Substanz bei irgendwelchen Zustandsänderungen in sich aufnimmt oder abgibt. Die Funktion $f(t, u)$

Es soll diejenige Wärmemenge untersucht werden, welche die betrachtete Substanz aufnimmt oder abgibt, während ihr Zustand fortschreitet längs einer gegebenen Kurve. Bei dieser Aufgabe sind der Reihe nach verschiedene Fälle zu betrachten.

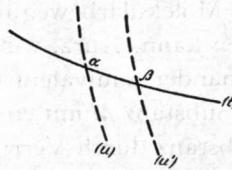


Fig. 2

Fortgang längs einer Temperaturkurve. – Es sei $\alpha\beta$ ein *unendlich kleines* Element einer gegebenen Temperaturkurve (t); und zwar seien α und β diejenigen Punkte, in denen die Kurve geschnitten wird von zwei aufeinanderfolgenden kalorischen Kurven (u) und (u') (Fig. 2).¹ Dabei mögen die eingeklammerten Größen die *Parameter* dieser Kurven vorstellen, und der Fortgang von α nach β möge z. B. einer Volumvergrößerung entsprechen. Sodann sei $Q_{\alpha\beta}$ die unendlich kleine Wärmemenge, welche die Substanz ihrer Umgebung *entziehen* wird, während ihr Zustand eben längs der gegebenen Temperaturkurve (t) von α nach β fortschreitet.

Durch Angabe der Größen t, u, u' , oder (was dasselbe) durch Angabe der Größen

$$(1) \quad t, u \text{ und } u' - u = du$$

ist das Kurvenelement $\alpha\beta$, mithin auch die ihm entsprechende Wärmemenge $Q_{\alpha\beta}$ vollkommen bestimmt, und es muß also $Q_{\alpha\beta}$ eine Funktion dieser drei Argumente (1) sein:

$$(2) \quad Q_{\alpha\beta} = \Psi(t, u, du).$$

¹ In dieser Figur sind die kalorischen Kurven, wie auch später immer, gestrichelt gezeichnet. (E. R. N.)

Hieraus folgt durch Entwicklung nach Potenzen des dritten Argumentes:

$$(3) \quad Q_{\alpha\beta} = F(t, u) + f(t, u) du + g(t, u) (du)^2 + \dots,$$

wo F, f, g, \dots unbekannte Funktionen der beigefügten Argumente t, u vorstellen.

Für den speziellen Fall, daß β mit α zusammenfällt, wird $u' = u$, mithin $du = 0$, also $Q_{\alpha\alpha} = F(t, u)$; und das muß augenscheinlich 0 sein. So folgt denn aus Formel (3) bei gleichzeitiger Fortlassung höherer Potenzen von du :

$$(4) \quad Q_{\alpha\beta} = f(t, u) du.$$

Setzt man jetzt dQ statt $Q_{\alpha\beta}$, so gelangt man zu folgendem Satz:

Erster Satz. – *Läßt man bei konstantem t den Parameter u um du anwachsen, so wird die Substanz während dieser Zustandsänderung ihrer Umgebung eine Wärmemenge dQ entziehen, welche den Wert hat:*

$$(5) \quad dQ = f(t, u) du,$$

wo $f(t, u)$ eine noch unbekannte Funktion von t und u repräsentiert.

Ist dQ positiv, so wird es in Wirklichkeit eine der Umgebung entzogene Wärmemenge vorstellen. Ist hingegen dQ negativ, so wird es das Negative einer Wärmemenge sein, die umgekehrt die Substanz an ihre Umgebung abgibt.

Fortgang längs einer kalorischen Kurve. – Diese Kurven sind als solche definiert worden, auf welchen der Zustand der Substanz fortgeht, sobald dieselbe (durch eine adiabermene Hülle) gegen Wärmeaufnahme und Wärmeabgabe geschützt ist. Beim Fortgang längs einer solchen Kurve wird also die Substanz ihrer Umgebung Wärme weder entziehen noch auch abgeben. Daher ergibt sich sofort:

Zweiter Satz. – *Läßt man bei konstantem u die Temperatur t um dt wachsen, so wird bei einer solchen Zustandsänderung die Substanz ihrer Umgebung eine Wärmemenge dQ entziehen, welche stets*

$$(6) \quad dQ = 0$$

ist.

Fortgang längs einer beliebigen Kurve. – Ein beliebig gegebenes Kurvenstück AB kann ersetzt werden durch eine in unendlich kleinen Stufen von A nach B laufende Zickzacklinie:

$$A\alpha\beta\gamma\delta\epsilon\zeta\dots B \quad (\text{Fig. 3}).$$

Dabei mag diese Zickzacklinie so konstruiert sein, daß die Elemente $A\alpha, \beta\gamma, \delta\epsilon$, usw. auf-

einanderfolgenden Temperaturkurven $(t_0), (t_1), (t_2),$ usw., andererseits aber die Elemente $\alpha\beta, \gamma\delta, \epsilon\zeta,$ usw. aufeinanderfolgenden kalorischen Kurven $(u_1), (u_2), (u_3),$ usw. angehören.

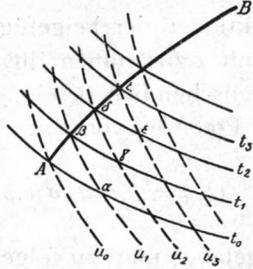


Fig. 3

Sind nun $Q_{A\alpha}, Q_{\alpha\beta}, Q_{\beta\gamma},$ usw. diejenigen Wärmemengen, welche die Substanz der Umgebung entzieht, während ihr Zustand sukzessive die Elemente $A\alpha, \alpha\beta, \beta\gamma,$ usw. durchläuft, so ergibt sich durch alternierende Anwendung der beiden Sätze (5) und (6) sofort:

$$\begin{array}{ll} Q_{A\alpha} = f(t_0, u_0)(u_1 - u_0), & Q_{\alpha\beta} = 0, \\ Q_{\beta\gamma} = f(t_1, u_1)(u_2 - u_1), & Q_{\gamma\delta} = 0, \\ Q_{\delta\epsilon} = f(t_2, u_2)(u_3 - u_2), & Q_{\epsilon\zeta} = 0, \\ \text{usw.} & \text{usw.} \end{array}$$

Hieraus folgt durch Addition, daß die dem ganzen Kurvenstück AB entsprechende Wärmemenge Q_{AB} den Wert hat:

$$Q_{AB} = f(t_0, u_0)(u_1 - u_0) + f(t_1, u_1)(u_2 - u_1) + f(t_2, u_2)(u_3 - u_2) + \dots,$$

d. i. den Wert

$$Q_{AB} = \int_A^B f(t, u) du,$$

so daß man also zu folgendem Satz gelangt:

Dritter Satz. – Läßt man den Zustand der Substanz längs einer beliebig gegebenen Kurve AB fortschreiten, so wird hierbei die Substanz ihrer Umgebung eine Wärmemenge Q_{AB} entziehen, welche den Wert hat:

$$(7) \quad Q_{AB} = \int_A^B f(t, u) du,$$

die Integration hinerstreckt gedacht längs der gegebenen Kurve. Hier bezeichnet $f(t, u)$ eine noch unbekannte Funktion der beigefügten Argumente.

Dieses Q_{AB} wird, je nachdem es positiv oder negativ, entweder in Wirklichkeit eine der Umgebung entzogene Wärmemenge, oder aber das Negative einer Wärmemenge repräsentieren, welche umgekehrt die Substanz an ihre Umgebung abgibt.

Bemerkung. – Diese Formel (7) tritt bei unserer jetzigen allgemeineren Auffassung von der Wärme an die Stelle der früheren Carnotschen Beziehung (C) S. 7:

$$Q = \Psi(u) \quad \left(\text{bzw. } Q_{AB} = Q_B - Q_A = \Psi(u') - \Psi(u) = \int_A^B \pi(u) du \right).$$

Nach (7) ist die Wärme, welche die Substanz von außen her in sich aufnimmt, während sie aus einem gegebenen Zustand A in einen anderen gegebenen Zustand B übergeht, wesentlich abhängig von dem *Wege*, auf welchem der Übergang stattfindet. Denn das Integral (7) ist längs dieses Weges hinzuerstrecken und wird also, falls man den Weg ändert, jedesmal einen anderen Wert annehmen. Wollte man also fragen,

(8) $\left\{ \begin{array}{l} \text{welche Wärmemenge der Substanz von außen her zuzuführen ist, um sie aus einem} \\ \text{gegebenen Zustand } A \text{ in einen anderen gegebenen Zustand } B \text{ zu versetzen,} \end{array} \right.$

so würde diese Frage absurd sein, nämlich unbeantwortbar, falls nicht gleichzeitig auch der *Weg* gegeben ist, auf welchem jene Zustandsänderung erfolgen soll. – Es liegen hier ganz analoge Verhältnisse vor, wie wir sie früher bei der *Arbeit* besprochen haben.

§ 2

Ein allgemeiner Grundsatz der mechanischen Wärmetheorie

Um zunächst für Wärme und Arbeit eine übereinstimmende Ausdrucksweise zu gewinnen, wollen wir die von der gegebenen Substanz *geleistete* Arbeit als eine von ihr nach außen hin *abgegebene* Arbeit und ebenso die von der Substanz *konsumierte* Arbeit als eine von ihr von außen her *aufgenommene* Arbeit bezeichnen. Ferner wollen wir das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit mit \mathfrak{A} bezeichnen, so daß also z. B. Q Wärmeeinheiten äquivalent sind mit $\mathfrak{A}Q$ Arbeitseinheiten. Unter Zugrundelegung von Metern und Reaumurschen Graden ist diese Zahl \mathfrak{A} , wie früher ausgeführt wurde, nach Neumann = 536 und nach Joule = 530,7.¹

Während irgendeines Zeitraumes sei nun die von der Substanz *geleistete* oder *abgegebene* Arbeit = \mathfrak{L} , mithin die *konsumierte* oder *aufgenommene* Arbeit = $-\mathfrak{L}$. Ferner sei während desselben Zeitraumes die von der Substanz *aufgenommene* Wärme = Q , gemessen in Wärmeeinheiten, also = $\mathfrak{A}Q$, gemessen in Arbeitseinheiten. Alles zusammengefaßt werden wir also sagen können, daß die Substanz während jenes Zeitraumes ein *Quantum von Wärme und Arbeit* in sich aufnimmt, welches = $\mathfrak{A}Q - \mathfrak{L}$ ist. – Dies vorangeschickt, lautet nun der hier mitzuteilende Grundsatz folgendermaßen:

Allgemeiner Grundsatz. – *Dasjenige Quantum von Wärme und Arbeit, welches irgendeine elastische Substanz von außen her in sich aufnimmt, während sie von einem gegebenen*

¹ Die Unterschiede dieser beiden Zahlen von den oben in der Einführung (S. 5) angegebenen 429 bzw. 425 rühren von der Benutzung verschiedener Temperaturskalen her. (E. R. N.)

Anfangszustande aus irgendwelche Reihe von Zuständen¹ durchläuft, schließlich aber in jenen ursprünglichen Zustand wieder zurückkehrt, ist immer

$$(9) \quad \mathfrak{A}Q - \mathfrak{L} = 0.$$

Wäre nämlich bei irgendeinem *Kreisprozeß* (d. i. bei einer in sich zurückführenden Reihe von Zuständen) das der Substanz von außen her zuzuführende Quantum von Wärme und Arbeit *nicht* = 0, sondern etwa = g , so würde dieses Quantum bei n -maliger Wiederholung des Kreisprozesses = ng sein; und es würde also die Substanz, wenn man n weiter und weiter wachsen läßt, mehr und mehr Wärme und Arbeit einschlucken, ohne schließlich in ihrem Zustand irgendwelche Veränderung zu erleiden. Das aber scheint ungereimt.

Bemerkung.² – Geht man von der Vorstellung aus, daß Wärme in der Bewegung (genauer: in der lebendigen Kraft) der kleinsten Teilchen bestehe, so kann man den in Rede stehenden Grundsatz etwa auch folgendermaßen aus dem Prinzip der lebendigen Kraft herzuleiten versuchen: Man nehme an, der betrachteten Substanz werde Wärme zugeführt (oder entzogen) und außerdem wirkten auf sie äußere Kräfte (Druckkräfte und etwa die Schwerkraft). Es bedeute dann $\frac{1}{2} \sum m V^2$ die *gesamte* lebendige Kraft aller Teilchen der Substanz (miteingerechnet die lebendige Kraft der Wärmebewegung). Sie erfährt in einem beliebigen Zeitintervall $t_0 \dots t_1$ die Änderung

$$\frac{1}{2} \sum m V_1^2 - \frac{1}{2} \sum m V_0^2,$$

und zwar verursachen diese Änderung drei Umstände:

1. Die Zuführung (bzw. Entziehung) von Wärme, d. h. von lebendiger Kraft $\pm \frac{1}{2} \sum m U^2$. – 2. Die Wirkung der äußeren Kräfte. – 3. Hat sich möglicherweise die Kräftefunktion \mathfrak{U} der inneren Kräfte geändert. Daher liefert das Prinzip der lebendigen Kraft:

$$(\alpha) \quad \frac{1}{2} \sum m V_1^2 - \frac{1}{2} \sum m V_0^2 = \pm \frac{1}{2} \sum m U^2 + (-\mathfrak{L}_{01}) - (\mathfrak{U}_1 - \mathfrak{U}_0).$$

Hier bedeutet $-\mathfrak{L}_{01}$ die während der Zeitdauer $t_0 \dots t_1$ von den äußeren Kräften geleistete Arbeit, also \mathfrak{L}_{01} selbst, wie oben, die *von der Substanz geleistete Arbeit*. Ferner stellt die Änderung $\pm \frac{1}{2} \sum m U^2$ der lebendigen Kraft (ihrem Ursprung nach) die in der Zeit zwischen t_0 und t_1 der Substanz zugeführte (oder entzogene) Wärmemenge Q_{01} oder $\mathfrak{A}Q_{01}$ dar, so daß (α) die Gestalt annimmt:

$$(\beta) \quad \frac{1}{2} \sum m V_1^2 - \frac{1}{2} \sum m V_0^2 = \mathfrak{A}Q_{01} - \mathfrak{L}_{01} - (\mathfrak{U}_1 - \mathfrak{U}_0).$$

Bringt man jetzt diese allgemeine Formel (β) auf einen *Kreisprozeß* in Anwendung, setzt man also voraus, daß der Zustand der Substanz zur Zeit t_1 genau derselbe ist wie zur Zeit t_0 , so ist offenbar

$$\frac{1}{2} \sum m V_1^2 = \frac{1}{2} \sum m V_0^2 \quad \text{und gleichzeitig} \quad \mathfrak{U}_1 = \mathfrak{U}_0,$$

wodurch die Formel (β) übergeht in

$$(\gamma) \quad \mathfrak{A}Q - \mathfrak{L} = 0. \quad Q. e. d.$$

¹ Vgl. unten die Anmerkung auf S. 29.

² Diese Bemerkung hat Carl Neumann erst späteren Vorlesungsheften entnommen (vgl. das Vorwort S. 3). – In Anlehnung an diese späteren Quellen habe ich hier geglaubt, in der Formulierung etwas stärker von dem Carl Neumannschen Manuskript abweichen zu dürfen (E. R. N.)

§ 3

Der in der betrachteten Substanz enthaltene Arbeitsvorrat

Nehmen wir, wie schon meist im vorigen Kapitel, v und p (d. i. Volumen und inneren Druck) zu *independenten Variablen*, so können wir ohne weiteres Gebrauch machen von den dortigen Formeln:

$$(10) \quad t = \varphi(v, p) \text{ und } u = \psi(v, p) \quad [\text{vgl. die Einführung S. 5 } (\alpha)].$$

Lassen wir nun die gegebene Substanz von einem gegebenen Anfangszustand $A(v_0, p_0)$ auf einem bestimmten Wege in irgendwelchen anderen Zustand $B(v, p)$ übergehen, und bezeichnen wir das Quantum von Wärme und Arbeit, welches die Substanz während dieser Zustandsänderung von außen her in sich aufnimmt, mit

$$\mathfrak{A}Q_{AB} - \mathfrak{L}_{AB},$$

so ist nach (7) S. 10:

$$(11) \quad Q_{AB} = \int_A^B f(t, u) du$$

und, wie bekannt,

$$(12) \quad \mathfrak{L}_{AB} = \int_A^B p dv,^1$$

woraus sich sofort ergibt:

$$(13) \quad \mathfrak{A}Q_{AB} - \mathfrak{L}_{AB} = \int_A^B (\mathfrak{A}f(t, u) du - p dv).$$

Diese Formel nimmt, falls wir für t und u die Werte (10) substituieren, die Gestalt an:

$$(14) \quad \mathfrak{A}Q_{AB} - \mathfrak{L}_{AB} = \int_A^B (X dv + Y dp),$$

wo X und Y bestimmte Funktionen von v und p sind.

Nunmehr folgt aus unserem allgemeinen Grundsatz (9) S. 11/12, daß der Ausdruck (14) stets = 0 ist, sobald die beiden Zustände A und B miteinander zusammenfallen, so daß also das Integral

$$\int (X dv + Y dp)$$

stets = 0, sobald man sich dasselbe hinerstreckt denkt über eine *geschlossene* Kurve (d. i. über eine in sich zurückkehrende Reihe von Zuständen). Hieraus folgt weiter, daß das von einem Zustande (v_0, p_0) auf beliebigem Wege bis zu irgendeinem anderen Zustande (v, p) erstreckte Integral

$$\int_{(v_0, p_0)}^{(v, p)} (X dv + Y dp)$$

¹ In diesem und den beiden folgenden Paragraphen werden als von außen wirksam nur *Druckkräfte* angenommen, es wird also auch z. B. von der Schwerkraft abgesehen. (E. R. N.)

von jenem Wege unabhängig ist, also lediglich abhängt vom Anfangs- und Endzustande. Denkt man sich also den Anfangszustand (v_0, p_0) in bestimmter Weise fixiert, so wird der Wert des Integrales nur vom Endzustande (v, p) abhängen, was angedeutet sein mag durch die Formel:

$$\int_{(v_0, p_0)}^{(v, p)} (X dv + Y dp) = W(v, p),$$

wo W als Funktionszeichen dient. – Läßt man in dieser Formel die Variablen v, p respektive um dv, dp wachsen, so folgt sofort:

$$X dv + Y dp = dW(v, p).$$

Nun aber ist [vgl. (13), (14)]: $X dv + Y dp = \mathfrak{A}f(t, u) du - p dv$. Somit folgt:

$$(15) \quad \mathfrak{A}f(t, u) du - p dv = dW(v, p),$$

sodaß man also z. B. die Formel (13) jetzt auch so schreiben kann:

$$\mathfrak{A}Q_{AB} - \mathfrak{L}_{AB} = \int_A^B dW(v, p),$$

oder auch so:

$$\mathfrak{A}Q_{AB} - \mathfrak{L}_{AB} = W_B - W_A,$$

wo W_A und W_B diejenigen Werte vorstellen, welche die Funktion $W = W(v, p)$ in den Zuständen A und B besitzt. Diese letzte Formel führt zu folgendem Theorem:

Theorem. – Für eine beliebig gegebene Substanz existiert stets eine nur von ihrem augenblicklichen Zustande abhängige Funktion

$$(16) \quad W = W(v, p),$$

welche die Eigenschaft hat, in jedem Zeitraum um ebensoviel anzuwachsen, wie die der Substanz während dieses Zeitraumes zugeführte Wärme und Arbeit beträgt.

Befindet sich nämlich die Substanz zu Anfang des Zeitraumes im Zustande A , und zu Ende desselben im Zustande B , so gilt die Formel:

$$(17) \quad W_B - W_A = \mathfrak{A}Q_{AB} - \mathfrak{L}_{AB},$$

wo die rechte Seite das der Substanz während jenes Zeitraumes von außen her zugeführte Quantum von Wärme und Arbeit bezeichnet, während die linke Seite die Differenz derjenigen beiden Werte W_A und W_B darbietet, welche die Funktion $W = W(v, p)$ zu Anfang und zu Ende des Zeitraumes besitzt.

Demgemäß hat man diese Funktion $W = W(v, p)$ als den ganzen Arbeitsvorrat anzusehen, der in der Substanz während des Zustandes (v, p) enthalten ist. Diese Funktion W , welche in späterer Zeit die Energie der Substanz¹ benannt und mit E bezeichnet worden ist, dürfte als die wichtigste Funktion der ganzen mechanischen Wärmetheorie anzusehen sein.

¹ Vgl. unten den Schluß der Anmerkung auf S. 23.

Wir knüpfen, um weiterzugehen, an unsere obige Formel (15) an:

$$dW = \mathfrak{A}f(t, u) du - p dv;$$

diese Gleichung können wir, weil t, u und W Funktionen von v, p sind [vgl. (10) und (16)], auch so schreiben:

$$\frac{\partial W}{\partial v} dv + \frac{\partial W}{\partial p} dp = \mathfrak{A}f(t, u) \left(\frac{\partial u}{\partial v} dv + \frac{\partial u}{\partial p} dp \right) - p dv.$$

Hieraus aber folgt, weil dv und dp völlig *willkürliche* Zuwächse sind:

$$\begin{aligned} \frac{\partial W}{\partial v} &= \mathfrak{A}f(t, u) \frac{\partial u}{\partial v} - p \\ \frac{\partial W}{\partial p} &= \mathfrak{A}f(t, u) \frac{\partial u}{\partial p}. \end{aligned}$$

Um aus diesen beiden Relationen W zu eliminieren, differenzieren wir die erste nach p , die zweite nach v , woraus unter beständiger Rücksichtnahme auf (10) sich ergibt:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 W}{\partial v \partial p} &= \mathfrak{A} \frac{\partial u}{\partial v} \left(\frac{\partial f(t, u)}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial p} + \frac{\partial f(t, u)}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial p} \right) + \mathfrak{A}f(t, u) \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial p} - 1 \\ \frac{\partial^2 W}{\partial p \partial v} &= \mathfrak{A} \frac{\partial u}{\partial p} \left(\frac{\partial f(t, u)}{\partial t} \frac{\partial t}{\partial v} + \frac{\partial f(t, u)}{\partial u} \frac{\partial u}{\partial v} \right) + \mathfrak{A}f(t, u) \frac{\partial^2 u}{\partial p \partial v}. \end{aligned}$$

Subtrahieren wir jetzt diese beiden Gleichungen voneinander, so erhalten wir:

$$(18) \quad 0 = \mathfrak{A} \frac{\partial f(t, u)}{\partial t} \left(\frac{\partial u}{\partial v} \frac{\partial t}{\partial p} - \frac{\partial u}{\partial p} \frac{\partial t}{\partial v} \right) - 1,$$

womit die Elimination von W vollendet ist. *Mittels dieser Formel (18) würde man für eine gegebene Substanz, falls für sie die Funktionen (10):*

$$t = \varphi(v, p) \quad \text{und} \quad u = \psi(v, p)$$

bekannt sind, die Funktion $f(t, u)$ sofort zu finden imstande sein.

Bemerkung. – Wir werden später zu der Einsicht gelangen, daß die uns einstweilen noch ganz unbekannt Funktion $f(t, u)$ das Produkt zweier Faktoren ist, von denen der eine nur von t , der andere nur von u abhängt. Diese Kenntnis antezipiert, ergibt sich aus (18) sofort, daß die Funktionaldeterminante von t, u nach v, p ebenfalls ein Produkt zweier Funktionen ist, von denen die eine nur von t , die andere nur von u abhängt. Und dieses Resultat ist höchst merkwürdigerweise in vollem Einklang mit der *Carnotschen Formel* [vgl. die Einführung S. 6 (β)] – obgleich wir uns der Art und Weise, in welcher Carnot zu dieser Formel gelangt ist, nicht anschließen können.

Übrigens können wir die Gleichung (18) noch in anderen Formen hinstellen: Wir gehen wieder von der allgemeinen Formel (15) aus:

$$dW = \mathfrak{A}f(t, u) du - p dv$$

und denken uns v, p und damit auch $W = W(v, p)$ auf Grund der Formeln (10) als Funk-

tionen von t, u ausgedrückt, sehen mithin jetzt t und u als die independenten Variablen an. Dieser Vorstellung entsprechend werden wir alsdann in (15)

$$dv = \frac{\partial v(t, u)}{\partial t} dt + \frac{\partial v(t, u)}{\partial u} du \quad \text{und} \quad dW = \frac{\partial W(t, u)}{\partial t} dt + \frac{\partial W(t, u)}{\partial u} du$$

setzen; von der so erhaltenen Formel führen dann ganz analoge Schlüsse wie die oben angewandten zu dem Resultate:

$$(18a) \quad 0 = \mathfrak{A} \frac{\partial f(t, u)}{\partial t} - \left(\frac{\partial v(t, u)}{\partial u} \frac{\partial p(t, u)}{\partial t} - \frac{\partial v(t, u)}{\partial t} \frac{\partial p(t, u)}{\partial u} \right).$$

Schließlich können wir, falls es uns beliebt, auch v und t als die independenten Variablen ansehen und gelangen dann auf ganz analogem Wege zu der Formel:

$$(18b) \quad 0 = \mathfrak{A} \frac{\partial f(t, u)}{\partial t} \frac{\partial u(v, t)}{\partial v} - \frac{\partial p(v, t)}{\partial t}.$$

Diese Gleichungen (18a) und (18b) sind, wie aus ihrer Entstehungsweise deutlich hervorgeht, nur als andere Formen der Gleichung (18) anzusehen.

§ 4

Einige Bemerkungen über den Arbeitsvorrat

Es seien A und B zwei Zustände der gegebenen Substanz, von denen etwa das Bild des ersten auf der v -Achse liegt. Läßt man nun den Zustand der Substanz auf beliebigem Wege (etwa auf derjenigen Kurve, die in Fig. 4 punktiert angegeben ist) von A nach B fortschreiten, so wird dabei der in der Substanz enthaltene Arbeitsvorrat W sich ändern. Hat nämlich dieser Arbeitsvorrat im Zustande A den Wert W_A , so wird sein Wert W_B im Zustande B folgender sein:

$$(19) \quad W_B = W_A + \mathfrak{A} \int_A^B f(t, u) du - \int_A^B p dv \quad [\text{vgl. (17) S. 14}],$$

die Integrale hinstreckt längs jener (punktierten) Übergangskurve. Bei jenem Über-

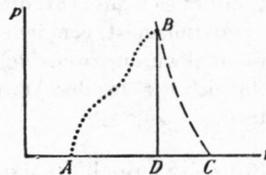


Fig. 4

gange von A nach B hat also der in der Substanz enthaltene Arbeitsvorrat einen Zuwachs erhalten, welcher dargestellt ist durch diese beiden Integrale. Und zwar repräsentiert das erste Integral denjenigen Teil des Zuwachses, welcher *kalorisch* (d. i. durch Zu-

führung von Wärme), das zweite hingegen denjenigen Teil des Zuwachses, welcher *mechanisch* entstanden ist.

Beispielsweise kann man zu jener Übergangskurve den Weg ACB nehmen, wo CB die durch B gelegte kalorische Kurve, und AC ein Teil der v -Achse sein soll. Alsdann geht die Formel (19) über in:

$$W_B = W_A + \mathfrak{A} \int_A^C f(t, u) du + \mathfrak{A} \int_C^B f(t, u) du - \int_A^C p dv - \int_C^B p dv.$$

Von diesen vier Integralen ist aber das *zweite* = 0, weil CB eine kalorische Kurve, mithin u längs ihr *konstant* ist. Ebenso ist auch das *dritte* Integral = 0, weil p längs AC durchweg = 0 bleibt, so daß man also erhält:

$$W_B = W_A + \mathfrak{A} \int_A^C f(t, u) du - \int_C^B p dv,$$

oder, was dasselbe ist:

$$(19a) \quad W_B = W_A + \mathfrak{A} \int_A^C f(t, u) du + \int_B^C p dv.$$

Hier repräsentiert alsdann wiederum das *erste* Integral den *kalorisch*, und das *zweite* Integral den *mechanisch* entstandenen Teil des Zuwachses.

Übrigens kann man, wenn es beliebt, die Dinge auch so einrichten, daß der *ganze* Zuwachs *kalorisch* entsteht. Zu diesem Zweck hat man als Übergangskurve den Weg ADB anzuwenden [vgl. Fig. 4], wo AD ein Teil der v -Achse und DB parallel der p -Achse ist. In diesem Fall geht nämlich die Formel (19) über in:

$$W_B = W_A + \mathfrak{A} \int_A^D f(t, u) du + \mathfrak{A} \int_D^B f(t, u) du - \int_A^D p dv - \int_D^B p dv.$$

Hier aber verschwindet das *dritte* Integral, weil p längs AD überall = 0 ist, und ebenso auch das *vierte* Integral, weil v längs DB *konstant* ist; so daß man erhält:

$$(19b) \quad W_B = W_A + \mathfrak{A} \int_A^D f(t, u) du + \mathfrak{A} \int_D^B f(t, u) du.$$

Und diese Formel läßt sofort erkennen, daß im gegenwärtigen Fall der *ganze* Zuwachs *kalorisch* entstanden ist. — *Q. e. d.*

Hingegen dürfte es im allgemeinen nicht möglich sein, den *ganzen* Zuwachs *mechanisch* entstehen zu lassen. In *besonderen* Fällen allerdings ist auch dies erreichbar, so z. B. wenn die Zustände A und B beide auf *derselben* kalorischen Kurve gelegen sind. Alsdann nämlich würde (wie leicht zu übersehen ist) der *ganze* Zuwachs *mechanisch* entstehen, sobald man diese kalorische Kurve selber zur Übergangskurve nimmt.

Bemerkung. — Ob auch gasförmige Körper, wie feste, in einen Zustand A , in welchem $p = 0$ ist, versetzt werden können, muß *dahingestellt* bleiben. Physikalisch steht der Ansicht, daß der innere Druck eines Gases nach einer gewissen Ausdehnung desselben = 0 werden könne, nichts entgegen, wenn auch diese Ansicht der gewöhnlichen Vorstellung nicht entspricht.

Wiederaufnahme der Betrachtung des Carnotschen Kreisprozesses

Läßt man die gegebene Substanz einen *Kreisprozeß*, das ist eine in sich zurückkehrende Reihe von Zuständen durchlaufen, so wird der Endzustand der Substanz identisch sein mit ihrem Anfangszustande A , mithin auch W_B identisch sein mit W_A , wodurch die Formel (17) S. 14, in Übereinstimmung mit dem allgemeinen Grundsatz S. 11, übergeht in $\mathfrak{A}Q_{AB} - \mathfrak{L}_{AB} = 0$, oder kürzer geschrieben, in

$$(20) \quad \mathfrak{L} = \mathfrak{A}Q.$$

Dabei bezeichnet alsdann \mathfrak{L} die von der Substanz bei Ausführung des Prozesses *geleistete Arbeit* und Q diejenige Wärmemenge, welche die Substanz während des Prozesses von außen her *in sich aufnimmt*. Auch ist bekannt, daß die geleistete Arbeit \mathfrak{L} dargestellt ist durch den mit ± 1 multiplizierten Flächeninhalt derjenigen geschlossenen Kurve, durch welche der betrachtete Kreisprozeß in der vp -Ebene veranschaulicht wird. Dabei ist der Faktor $+1$ oder -1 anzuwenden, je nachdem der Prozeß längs dieser Kurve im Sinne des Uhrzeigers oder im entgegengesetzten fortschreitet.

Betrachtet man insbesondere einen Carnotschen Kreisprozeß $ABCD A$, so zerfällt die von der Substanz konsumierte Wärmemenge Q entsprechend den vier Seiten des Vierecks $ABCD A$ in vier Teile:

$$(21) \quad Q = Q_{AB} + Q_{BC} + Q_{CD} + Q_{DA}.$$

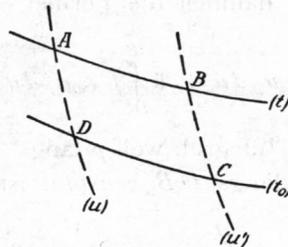


Fig. 5

Diese vier Teile sind leicht näher angebar. Auf Grund der beiden ersten Sätze von § 1 [(5), (6) S. 9] erhält man nämlich:

$$(22) \quad \left\{ \begin{array}{l} Q_{AB} = \int_u^{u'} f(t, u) du, \quad Q_{BC} = 0, \\ Q_{CD} = \int_{u'}^u f(t_0, u) du, \quad Q_{DA} = 0. \end{array} \right.$$

Auch sind diese Resultate sämtlich als Spezialfälle in der Formel (7) des dortigen dritten Satzes (S. 10) enthalten, da z. B. längs BC als kalorischer Kurve $u = \text{const}$, also $du = 0$ ist, und ebenso längs DA .

Setzt man nun noch zur Abkürzung $Q_{AB} = q$ und $Q_{CD} = -q_0$, so erhalten die Formeln (20), (21), (22) die folgende Gestalt:

$$(23) \quad \left\{ \begin{array}{l} Q = q - q_0, \quad q = \int_u^{u'} f(t, u) du, \\ \mathfrak{L} = \mathfrak{A}Q = \mathfrak{A}(q - q_0), \quad q_0 = \int_u^{u'} f(t_0, u) du. \end{array} \right.$$

Um diesen Carnotschen Kreisprozeß $ABCD A$ wirklich auszuführen, sind zwei *Wärmequellen* Θ und Θ_0 von den konstanten Temperaturen t und t_0 erforderlich, wobei (im Einklang mit der Figur) $t > t_0$ gedacht werden mag, so daß also Θ als die *höhere* und Θ_0 als die *tiefere* Quelle zu bezeichnen sein wird. Alsdann repräsentiert $q = Q_{AB}$ dasjenige Wärmequantum, welches die gegebene Substanz während der Epoche AB der Quelle Θ *entnimmt*, und andererseits $q_0 = -Q_{CD}$ dasjenige Wärmequantum, welches die Substanz während der Epoche CD an die tiefere Quelle Θ_0 *abgibt*. Diese Bedeutungen von q und q_0 können, indem man die gegebene Substanz mit M bezeichnet, etwa angedeutet werden durch folgendes Schema:

$$(23a) \quad \Theta \xrightarrow{q} M \xrightarrow{q_0} \Theta_0.$$

Einfacher gestalten sich unsere Formeln, wenn wir zur Begrenzung des Kurvenvierecks $ABCD A$ zwei *einander unendlich nahe* kalorische Kurven benutzen. Bezeichnen

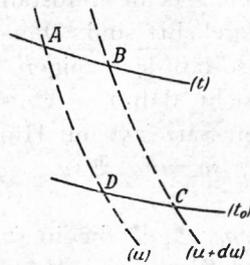


Fig. 6

wir in diesem Fall die Parameter dieser beiden Kurven mit u und $u + du$, so gewinnen die Aussagen (23) und (23a) folgende Gestalt:

$$(24) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{L} = \mathfrak{A}(q - q_0), \quad q = \int_u^{u+du} f(t, u) du, \\ \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad \quad q_0 = \int_u^{u+du} f(t_0, u) du, \\ \Theta \xrightarrow{q} M \xrightarrow{q_0} \Theta_0. \end{array} \right.$$

Statt der bisher betrachteten Substanz M wollen wir jetzt irgendwelche andere Substanz M^* nehmen und dieselbe ebenfalls einen Carnotschen Kreisprozeß $A^*B^*C^*D^*A^*$

durchlaufen lassen, und zwar unter Anwendung *ebenderselben* Wärmequellen Θ und Θ_0 , die wir bisher benutzt haben. Alsdann ergeben sich die mit (24) analogen Formeln:

$$(24^*) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{L}^* = \mathfrak{A}(q^* - q_0^*), \\ \Theta \xrightarrow{q^*} M^* \xrightarrow{q_0^*} \Theta_0, \end{array} \right. \quad \begin{array}{l} q^* = f^*(t, u^*) du^*, \\ q_0^* = f^*(t_0, u^*) du^*, \end{array}$$

wo die Temperaturen t und t_0 *dieselben* sind wie vorhin, weil die Wärmequellen Θ und Θ_0 die *nämlichen* sein sollen wie zuvor.

$$(25) \quad \left\{ \begin{array}{l} \text{Setzt man nun voraus, es sei } q = q^*, \text{ so muß, wie sich leicht zeigen läßt, auch} \\ \mathfrak{L} = \mathfrak{L}^* \text{ sein.} \end{array} \right.$$

Denkt man sich nämlich, unter Anwendung der beiden gegebenen Wärmequellen Θ und Θ_0 , zuerst den Prozeß $ABCD A$ mit der Substanz M , und sodann mit der Substanz M^* den zum früheren inversen Prozeß $A^* D^* C^* B^* A^*$ ausgeführt, so wird beim ersten Prozeß die Wärmemenge q der Quelle Θ *entzogen*, sodann aber beim zweiten Prozeß die nach unserer gegenwärtigen Voraussetzung (25) *gleich große* Wärmemenge q^* in diese Quelle Θ wieder *zurückgeführt*, so daß also die in Rede stehende höhere Quelle Θ nach Ausführung beider Prozesse weder Wärme verloren noch gewonnen hat. Wäre also $\mathfrak{L} - \mathfrak{L}^* > 0$, so würde man durch Ausführung beider Prozesse eine gewisse *positive* Arbeitsleistung $\mathfrak{L} - \mathfrak{L}^*$ gewonnen haben, ohne daß dabei der *höheren* Quelle Θ Wärme *entzogen* wäre, und obgleich beide Substanzen M und M^* wieder in ihre Anfangszustände A und A^* zurückgekehrt sind. Dies aber scheint ungereimt.¹ Folglich kann $\mathfrak{L} - \mathfrak{L}^*$ nicht > 0 sein. Ebenso läßt sich zeigen, daß $\mathfrak{L} - \mathfrak{L}^*$ nicht < 0 sein kann. Und man gelangt also zu der Einsicht, daß $\mathfrak{L} = \mathfrak{L}^*$ ist. — *Q. e. d.*

Nachträglich können wir nun den Satz (25) mit Hinblick auf die Formeln (24), (24^{*}) auch so aussprechen: *Ist $q = q^*$, so muß $\mathfrak{A}(q - q_0) = \mathfrak{A}(q^* - q_0^*)$, mithin auch $q_0 = q_0^*$ sein.*

Substituieren wir endlich für q, q_0, q^*, q_0^* die in (24), (24^{*}) aufgeführten Werte, so erlangt der Satz folgende Gestalt: *Sind du und du^* derart gewählt, daß*

$$f(t, u) du = f^*(t, u^*) du^*$$

ist, so wird notwendig auch

$$f(t_0, u) du = f^*(t_0, u^*) du^*$$

¹ So ungefähr hat sich Neumann in der Vorlesung ausgedrückt. Und es dürfte daher schon aus diesen seinen Worten deutlich hervorgehen, daß hier von einem strengen mathematischen Beweise der Behauptung (25) nicht die Rede sein sollte.

Ein solcher streng mathematischer Beweis dürfte überhaupt aber wohl ein Ding der Unmöglichkeit sein — es sei denn, daß man sich entschließt, irgendwelchen neuen Grundsatz zu adoptieren, z. B. den von Clausius oder den von Thomson. — Vgl. Carl Neumann, Vorlesungen über die mechanische Theorie der Wärme (Leipzig bei Teubner 1875), S. 80–84. (C. N.)

sein. Hieraus aber folgt sofort, daß die in diesen beiden Formeln enthaltenen vier Funktionswerte der Gleichung entsprechen müssen:

$$(26) \quad \frac{f(t, u)}{f(t_0, u)} = \frac{f^*(t, u^*)}{f^*(t_0, u^*)}.$$

Über die hier auftretenden vier Argumente t, t_0, u, u^* ist aber keinerlei Voraussetzung gemacht worden, abgesehen etwa von der Annahme $t > t_0$. Diese Restriktion aber ist, wie die letzte Formel sofort erkennen läßt, ohne alle Bedeutung. Somit erkennen wir, daß diese Formel (26) stets gelten wird, welche Werte man jenen vier Argumenten auch zuerteilen mag.

Bringen wir sie in Anwendung auf den Wert $t = t_0 + dt_0$, so erhalten wir durch Entwicklung nach Potenzen von dt_0 und unter Fortlassung höherer Potenzen sofort:

$$\frac{1}{f(t_0, u)} \frac{\partial f(t_0, u)}{\partial t_0} = \frac{1}{f^*(t_0, u^*)} \frac{\partial f^*(t_0, u^*)}{\partial t_0},$$

oder, was dasselbe ist:

$$\frac{\partial \log f(t_0, u)}{\partial t_0} = \frac{\partial \log f^*(t_0, u^*)}{\partial t_0}.$$

Ersetzen wir also schließlich noch den Buchstaben t_0 durch t , so gelangen wir zu folgendem Satz:

Erster Satz. – *Bezeichnet man die Funktion $f(t, u)$ für irgend zwei Substanzen M und M^* respektive mit $f(t, u)$ und $f^*(t, u)$, so wird für jeden Wert von t und für beliebig zu wählende Argumente u und u^* stets die Gleichung stattfinden:*

$$(27) \quad \frac{\partial \log f(t, u)}{\partial t} = \frac{\partial \log f^*(t, u^*)}{\partial t}.$$

Diese Gleichung (27) wird also z. B. auch dann stattfinden, wenn die Substanzen M und M^* , mithin auch die Funktionen f und f^* untereinander identisch sind. In solcher Weise ergibt sich:

$$\frac{\partial \log f(t, u)}{\partial t} = \frac{\partial \log f(t, u^*)}{\partial t}.$$

Hieraus aber folgt, daß der Ausdruck $\frac{\partial \log f(t, u)}{\partial t}$ ungeändert bleibt, welcher Wert dem Argument u auch immer beigelegt werden mag. Demgemäß wird also dieser Ausdruck von u unabhängig, mithin eine bloße Funktion von t sein. Wir erhalten also:

$$\frac{\partial \log f(t, u)}{\partial t} = F(t),$$

und hieraus durch Integration:

$$\log f(t, u) = G(t) + H(u),$$

mithin

$$f(t, u) = e^{G(t)} e^{H(u)} \quad \text{oder} \quad f(t, u) = g(t) h(u),$$

wo g, h , ebenso wie F, G, H als Funktionszeichen dienen. Also der Satz:

Zweiter Satz. — Für jede beliebige Substanz M ist die Funktion $f(t, u)$ das Produkt zweier Faktoren, von denen der eine nur von t , der andere nur von u abhängt. Demgemäß ist für die Substanz M :

$$(28) \quad f(t, u) = g(t) h(u),$$

und ebenso für irgendeine andere Substanz M^* :

$$(28^*) \quad f^*(t, u) = g^*(t) h^*(u).$$

Auch ergibt sich nunmehr leicht, daß die Funktionen $g(t)$ und $g^*(t)$ nur durch einen konstanten Faktor voneinander verschieden sein können.

Substituiert man nämlich die Werte (28), (28*) in die Formel (27), so ergibt sich:

$$\frac{d \log g(t)}{dt} = \frac{d \log g^*(t)}{dt}, \quad \text{das ist} \quad \frac{d}{dt} \left(\log \frac{g(t)}{g^*(t)} \right) = 0,$$

woraus sofort folgt:

$$(29) \quad \frac{g(t)}{g^*(t)} = \text{Const.} - Q. e. d.$$

Bemerkung. — Durch den letzten Satz ist die schon früher (in der Bemerkung auf S. 15) ausgesprochene Behauptung *bewiesen*.

§ 6

Berücksichtigung der im Innern der Substanz eintretenden sichtbaren Bewegungen

Nach dem allgemeinen Theorem auf S. 14 war

$$(30) \quad W_B - W_A = \mathfrak{A} \int_A^B dQ - \int_A^B p dv \quad [\text{vgl. auch (12) S. 13}].$$

Bei Anwendung dieser Formel ist vorauszusetzen, daß jede *schnelle* Kompression oder Expansion, sowie auch jede Berührung der Substanz mit Körpern von wesentlich *verschiedener* Temperatur vermieden werden. Denn in allen derartigen Fällen würde in der

Substanz *sichtbare Bewegung* eintreten¹, mithin der Arbeitsvorrat W der Substanz sich nicht nur um den Betrag $\int_A^B p \, dv$ der geleisteten Arbeit verringern, sondern es würde noch ein gewisser weiterer Teil des Arbeitsvorrates verlorengehen, nämlich sich in die lebendige Kraft dieser sichtbaren Bewegung verwandeln.

Um auf derartige Fälle näher einzugehen, wollen wir annehmen, in dem zylindrischen Apparat (Fig. 1 S. 7) befinde sich die elastische Substanz zu Anfang unter einer bestimmten Belastung P_0 in Ruhe, in vollkommenem Gleichgewicht. Im Augenblick A werde diese Belastung *plötzlich* vermindert, etwa von P_0 auf P , so daß der Druck *plötzlich* von $p_0 = \frac{P_0}{\sigma}$ auf $p = \frac{P}{\sigma}$ herabsinkt. In diesem Augenblick A wird alsdann ein *plötzliches* Emporsteigen des Stempels P und zugleich eine *sichtbare Bewegung* der einzelnen Teilchen der Substanz eintreten. Kurze Zeit darauf, etwa im Augenblick B , wird der Stempel P wieder zur Ruhe gekommen sein, während die Bewegung der einzelnen Teilchen der Substanz noch fort dauert, um erst viel später zu erlöschen. Für das Zeitintervall AB wird alsdann nicht die Formel (30) gelten, vielmehr nach der schon oben gegebenen Begründung die folgende:

$$(31) \quad W_B - W_A = \mathfrak{U} \int_A^B dQ - \int_A^B p \, dv - \left(\frac{1}{2} \Sigma m v^2 \right)_B,$$

wenn

$$\left(\frac{1}{2} \Sigma m v^2 \right)_B$$

diejenige lebendige Kraft bedeutet, welche die sichtbare Bewegung der Substanz im Augenblick B besitzt.

Wir können diese einfache Betrachtung leicht verallgemeinern und gelangen so zu folgendem

Satz. – *Während eines gegebenen Zeitraumes AB mag die der Substanz aufgebürdete Belastung P (vgl. Fig. 1 S. 7) in ganz unregelmäßiger Weise bald schnell vermehrt, bald schnell vermindert werden. Auch mag die Substanz während dieser Zeit AB bald*

¹ Solche sichtbare Bewegungen waren bei den bisherigen Untersuchungen meist ausgeschlossen: Eine Zustandsänderung bedeutete in der Regel eine bloße Aneinanderreihung von lauter Gleichgewichtszuständen. Denn die wichtigsten Schlüsse beruhten ganz wesentlich auf dem Umstande, daß jeder einzelne Zustand durch Angabe nur *zweier* Größen (z. B. von v und p) völlig bestimmt angenommen war, was augenscheinlich nur bei Gleichgewichtszuständen zulässig ist.

Allgemeinere Zustände, wie sie jetzt behandelt werden sollen, waren bisher nur in § 2 zugelassen. Sogleich in § 3 bei Einführung des Arbeitsvorrates W trat wieder Beschränkung auf Gleichgewichtszustände ein (z. B. schon bei Anwendung der Formel (11) S. 13). In den Gedankengängen der Bemerkung am Schluß von § 2 auf S. 12 besteht demnach W (natürlich abgesehen von einer additiven Konstanten) nur aus den folgenden beiden Teilen: 1. aus der lebendigen Kraft *allein* der *Wärmebewegung* der Teilchen, und 2. aus der inneren Kräftefunktion \mathfrak{U} (Arbeitsvorrat der inneren Kräfte). – Es entspricht also die Funktion W der „inneren Energie“ von W. Thomson. (E. R. N.)

mit viel heißeren, bald mit viel kälteren Körpern in Berührung gebracht werden. Alsdann gilt die Formel:

$$(32) \quad W_B - W_A = \mathfrak{A} \int_A^B dQ - \int_A^B p \, dv - \left[\left(\frac{1}{2} \Sigma m v^2 \right)_B - \left(\frac{1}{2} \Sigma m v^2 \right)_A \right],$$

wo $\frac{1}{2} \Sigma m v^2$ die lebendige Kraft der sichtbaren Bewegung der Substanz vorstellt.

Dabei ist vorausgesetzt, daß der Stempel P zu Anfang und zu Ende, das ist in den Augenblicken A und B , sich jedesmal in Ruhe befindet. Denn anderenfalls würde die lebendige Kraft des Stempels in jenen Augenblicken A und B ebenfalls noch in der Formel (32) in Rechnung zu bringen sein.

In dieser Formel (32) bezeichnet das Integral

$$(33) \quad \int_A^B p \, dv \quad \left(p = \frac{P}{\sigma} \right)$$

die von der Substanz während der Zeit AB geleistete und zur Hebung des Stempels P verwendete Arbeit.

Übrigens bedarf die Formel (32) zuweilen noch einer weiteren Korrektur.¹ Sie ist nämlich nur dann korrekt, wenn man die Substanz als *gewichtlos* ansieht (was z. B. bei Gasen und Dämpfen in der Regel erlaubt sein wird). Anderenfalls nämlich wird zu beachten sein, daß die Teilchen der Substanz während des betrachteten Processes nicht nur das Gewicht des Stempels, sondern auch ihre eigenen Gewichte zu heben haben; so daß also in diesem Fall an Stelle des Integrals (33) zu setzen sein wird:

$$(34) \quad \int_A^B p \, dv + g \Sigma m \int_A^B dx,$$

wo dx die Höhe bezeichnet, um welche ein einzelnes Teilchen m der Substanz während eines unendlich kleinen Zeitelementes emporsteigt.

Der Ausdruck (33) respektive (34) repräsentiert das Negative derjenigen Arbeit, welche verrichtet wird von den auf die Substanz von außen her einwirkenden Druckkräften, respektive Druckkräften und Schwerkraften. Denken wir uns also an Stelle dieser Kräfte ganz beliebig gegebene äußere Kräfte \mathfrak{P} auf die einzelnen Teilchen m der Substanz einwirkend, so werden jene Ausdrücke (33) oder (34) durch

$$- \Sigma \int_A^B \mathfrak{P} \, d\mathfrak{p}$$

zu ersetzen sein, wenn $d\mathfrak{p}$ immer die Verschiebung des Teilchens bezeichnet, oder vielmehr die Komponente dieser Verschiebung nach der Richtung der Kraft \mathfrak{P} . — Demnach sind wir also zu folgendem Resultat gelangt:

¹ Vgl. oben die Anmerkung auf S. 13.

Allgemeinster Satz. – Durchläuft eine gegebene Substanz während des Zeitraumes AB beliebige Zustandsänderungen, so wird der Zuwachs ihres Arbeitsvorrates W während dieser Zeit den Wert haben:

$$(35) \quad W_B - W_A = \mathfrak{A} \int_A^B dQ + \Sigma \int_A^B \mathfrak{P} d\mathfrak{p} - \left[\left(\frac{1}{2} \Sigma m v^2 \right)_B - \left(\frac{1}{2} \Sigma m v^2 \right)_A \right].$$

Hier bezeichnet das erste Glied rechts die der Substanz zugeführte Wärme und das zweite Glied die von allen auf die Substanz einwirkenden äußeren Kräften verrichtete Arbeit. Was endlich das dritte Glied betrifft, so bezeichnet $\frac{1}{2} \Sigma m v^2$ die lebendige Kraft der sichtbaren Bewegung der Substanz. —

Die Formel (35) bringen wir in Anwendung auf ein Beispiel: In einer mit Flüssigkeit angefüllten Röhre mag eine Metallkugel herabfallen. Und Flüssigkeit und Kugel zusammengenommen mögen dasjenige materielle System bilden, auf welches die Formel (35) anzuwenden ist, und dessen Arbeitsvorrat W heißen mag. Zu Anfang möge sich die Kugel in α befunden haben, in unmittelbarer Berührung mit der Flüssigkeitsoberfläche. Im Augenblick A mag sodann die Kugel losgelassen worden sein, und B sei der

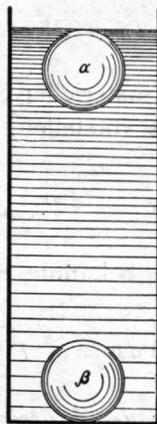


Fig. 7

jenige Augenblick, in welchem sie nach dem Durchfallen der ganzen Röhre am Boden derselben in β anlangt.¹ Während dieses ganzen Prozesses soll von außen her keinerlei Wärme zugeführt werden. Demgemäß ergibt sich aus (35):

$$W_B - W_A = \Sigma \int_A^B \mathfrak{P} d\mathfrak{p} - \left[\left(\frac{1}{2} \Sigma m v^2 \right)_B - \left(\frac{1}{2} \Sigma m v^2 \right)_A \right].$$

Hierin ist $\frac{1}{2} \Sigma m v^2$, die lebendige Kraft der sichtbaren Bewegung des betrachteten materiellen Systems, im Augenblick A offenbar $= 0$ (weil damals noch alles in Ruhe war).

¹ Sollte die Kugel vom Boden reflektiert werden, so ist unter B derjenige Augenblick zu verstehen, in welchem sie nach irgendwelcher Anzahl von Reflexionen in der Lage β zur Ruhe kommt. (C. N.)

im Augenblick B aber *nicht* = 0. Denn die Flüssigkeit ist durch den Fall der Kugel in eine tumultuarische Bewegung versetzt, welche in dem Augenblick B , wo die Kugel in β anlangt, noch fort dauert und erst *bedeutend später* erlöschen wird. Die letzte Formel reduziert sich also auf:

$$(36) \quad W_B - W_A = \Sigma \int_A^B \mathfrak{P} d\mathfrak{p} - \left(\frac{1}{2} \Sigma m v^2 \right)_B.$$

Hier repräsentiert das erste Glied rechter Hand diejenige Arbeit, welche von allen auf das System einwirkenden äußeren Kräften während des Zeitraumes AB verrichtet ist. Diese äußeren Kräfte \mathfrak{P} sind im gegenwärtigen Fall dargestellt durch die die einzelnen Teilchen m des Systems sollicitierenden Schwerkkräfte mg , wobei also m Kollektivbezeichnung ist für *alle* Teilchen des Systems, sowohl für die einzelnen Teilchen der Metallkugel, wie auch für die Flüssigkeitsteilchen. Bezeichnet man also die vertikale Senkung irgendeines solchen Teilchens m während eines Zeitelementes mit $-dx$, indem man unter x selber die augenblickliche Höhe des Teilchens über dem Boden des Gefäßes versteht, so ist

$$\Sigma \mathfrak{P} d\mathfrak{p} = -\Sigma mg dx = -gd(\Sigma mx),$$

oder

$$\Sigma \mathfrak{P} d\mathfrak{p} = -g(\Sigma m) d\xi = -P d\xi,$$

wo $P = g(\Sigma m)$ das *Gesamtgewicht* des materiellen Systems und ξ die Höhe seines *Schwerpunktes* über dem Boden des Gefäßes vorstellen. Hieraus folgt durch Integration:

$$\int_A^B \Sigma \mathfrak{P} d\mathfrak{p} = -P(\xi_B - \xi_A),$$

und hieraus ergibt sich weiter durch bekannte einfache Überlegungen:

$$\int_A^B \Sigma \mathfrak{P} d\mathfrak{p} = +P' H_{\alpha\beta},$$

wo P' das *Gewicht der Metallkugel in der Flüssigkeit* vorstellt, während $H_{\alpha\beta}$ diejenige Höhe bezeichnet, um welche das Zentrum der Kugel während der Zeit AB gesunken ist. – Somit folgt aus (36):

$$(37) \quad W_B - W_A = P' H_{\alpha\beta} - \left(\frac{1}{2} \Sigma m v^2 \right)_B.$$

Die durch den Fall der Kugel erregte lebendige Kraft der Flüssigkeitsteilchen verschwindet nach einiger Zeit, etwa im Augenblick C , so daß alsdann die Gleichung gilt:

$$(38) \quad W_C - W_A = P' H_{\alpha\beta}.$$

Es fragt sich nun: *Wo sitzt dieser Gewinn an Arbeitsvorrat?* – Hierauf ist zu antworten: Mit dem Verschwinden der sichtbaren Bewegung der Flüssigkeit ist eine *Erwärmung* eingetreten. Und jener Gewinn an Arbeitsvorrat ist durch diese Erwärmung oder Temperaturerhöhung dargestellt.

Wir können nun, falls es uns beliebt, dem betrachteten materiellen System während eines folgenden Zeitraumes CD Wärme *entziehen*, durch Berührung mit kälteren Körpern. Dies mag äußerst langsam geschehen, so daß das System nicht von neuem in sichtbare Bewegung gerät. Alsdann ergibt sich:

$$(39) \quad W_D - W_A = P' H_{\alpha\beta} - \mathfrak{A} Q_{CD},$$

wo Q_{CD} (oder $\mathfrak{A} Q_{CD}$) jene dem System während der Zeit CD entzogene Wärmemenge vorstellt. – Richten wir es so ein, daß durch die Entziehung dieser Wärmemenge Q_{CD} gerade der ursprüngliche, d. h. zur Zeit A herrschende Zustand der Flüssigkeit wiederhergestellt wird, so ist also $W_D = W_A$ und demgemäß muß die zu entziehende Wärmemenge Q_{CD} aus der Gleichung

$$(40) \quad P' H_{\alpha\beta} - \mathfrak{A} Q_{CD} = 0$$

bestimmt werden; und aus dieser Wärmemenge Q_{CD} kann man dann, wenn noch die spezifischen Wärmen der Flüssigkeit und der Metallkugel bekannt sind, leicht auch die *Temperaturerhöhung* berechnen, welche in dem betrachteten materiellen System durch das Fallen der Kugel im Augenblick C entstanden war.

ENDE DES KAPITELS

NACHSCHRIFT

Das vollständige Originalmanuskript der Carl Neumannschen Bearbeitung von seines Vaters mechanischer Wärmetheorie, aus dem vorstehend ein Kapitel abgedruckt ist, wird mit anderen Teilen des Nachlasses von Franz Neumann bei der Göttinger Universitätsbibliothek deponiert, wo sich seit zwei Jahren bereits der handschriftliche Nachlaß von Carl Neumann befindet.