IX. Ueber einen auf die Wärme anwendbaren mechanischen Satz; von R. Clausius.

(Vorgetragen in der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde am 13. Juni 1870 und mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

In einer im Jahre 1862 erschienenen Abhandlung über die mechanische Wärmetheorie ¹⁾ habe ich einen Satz aufgestellt, welcher in seiner einfachsten Form lautet: *die wirk-same Kraft der Wärme ist proportional der absoluten Temperatur.* Aus diesem Satze, in Verbindung mit dem Satze von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit, habe ich im weiteren Verlaufe jener Abhandlung verschiedene Schlüsse über das Verhalten der Körper zur Wärme abgeleitet. Da der Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit sich auf einen einfachen mechanischen Satz, nämlich den Satz von der Aequivalenz von lebendiger Kraft und mechanischer Arbeit, zurückführen läßt, so war ich im Voraus davon überzeugt, daß es auch einen mechanischen Satz geben müsse, in welchem der Satz über das Wachsen der wirk-samen Kraft der Wärme mit der Temperatur seine Erklärung findet. Diesen Satz glaube ich im Folgenden mittheilen zu können.

Es sey irgend ein System materieller Punkte gegeben, welche sich in einer stationären Bewegung befinden. Unter stationärer Bewegung verstehe ich eine solche, bei der die Punkte sich nicht immer weiter von ihrer ursprünglichen Lage entfernen, und die Geschwindigkeiten sich nicht fort und fort in gleichem Sinne ändern, sondern bei der die Punkte sich innerhalb eines begränzten Raumes bewegen, und die Geschwindigkeiten nur innerhalb gewisser Gränzen schwanken. Es gehören dahin alle periodischen Bewegungen, wie die Bewegungen der Planeten um die Sonne und die Schwingungen elastischer Körper; ferner solche unregelmä-

1) Pogg. Ann. Bd. 116, S. 73; Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie Bd. I, S. 242.

fsigen Bewegungen, wie man sie den Atomen und Moleculen eines Körpers zuschreibt, um seine Wärme zu erklären.

Seyen nun m, m', m'' usw. die gegebenen materiellen Punkte, $x, y, z; x', y', z'; x'', y'', z''$ usw. ihre rechtwinkligen Coordinaten zur Zeit t , und endlich $X, Y, Z; X', Y', Z'; X'', Y'', Z''$ usw. die nach den Coordinatenrichtungen genommenen Componenten der auf sie wirkenden Kräfte. Dann bilden wir zunächst die Summe;

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

wofür wir, wenn v, v', v'' usw. die Geschwindigkeiten der Punkte sind, auch kürzer

$$\Sigma \frac{m}{2} v^2$$

schreiben können, welche Summen unter dem Namen der *lebendigen Kraft* des Systems bekannt ist. Ferner wollen wir folgenden Ausdruck bilden:

$$-\frac{1}{2} \Sigma (Xx + Yy + Zz).$$

Die durch diesen Ausdruck dargestellte Gröfse hängt, wie man sieht, wesentlich von den in dem Systeme wirkenden Kräften ab, und würde, wenn bei gegebenen Coordinaten alle Kräfte sich in gleichem Verhältnisse änderten, den Kräften proportional seyn. Wir wollen daher den Mittelwerth, welchen diese Gröfse während der stationären Bewegung des Systems hat, nach dem lateinischen Worte *vis*, die Kraft, das *Virial* des Systems nennen.

In Bezug auf diese beiden Gröfsen läfst sich nun folgender Satz aussprechen:

Die mittlere lebendige Kraft des Systems ist gleich seinem Virial.

Wenn wir den Mittelwerth einer Gröfse von ihrem veränderlichen Werthe dadurch unterscheiden, dafs wir über die Formel, welche die veränderliche Gröfse darstellt, einen wagerechten Strich machen, so können wir unseren Satz durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$\Sigma \frac{m}{2} \overline{v^2} = -\frac{1}{2} \Sigma \overline{(Xx + Yy + Zz)}.$$

Was den Werth des Virials anbetrifft, so gestaltet er sich in den wichtigsten in der Natur vorkommenden Fällen sehr einfach.

Es möge z. B. angenommen werden, die Kräfte, welche die Massenpunkte erleiden, seyen Anziehungen oder Abstofsungen, welche sie selbst auf einander ausüben, und welche nach irgend einem Gesetze von der Entfernung abhängen. Bezeichnen wir dann die gegenseitige Kraft zwischen zwei Massenpunkten m und m' , welche sich in der Entfernung r von einander befinden, mit $\varphi(r)$, wobei eine Anziehung als positive und eine Abstofsung als negative Kraft gelten soll, so haben wir für diese gegenseitige Einwirkung:

$$\begin{aligned} Xx + X'x' &= \varphi(r) \frac{x' - x}{r} x + \varphi(r) \frac{x - x'}{r} x' \\ &= -\varphi(r) \frac{(x' - x)^2}{r}, \end{aligned}$$

und da sich auch für die beiden anderen Coordinaten entsprechende Gleichungen bilden lassen; so folgt:

$$-\frac{1}{2}(Xx + Yy + Zz + X'x' + Y'y' + Z'z') = \frac{1}{2}r\varphi(r).$$

Indem wir dieses Resultat auf das ganze System von Punkten ausdehnen, kommt:

$$-\frac{1}{2}\Sigma(Xx + Yy + Zz) = \frac{1}{2}\Sigma r\varphi(r),$$

wobei das Summenzeichen auf der rechten Seite sich auf alle Combinationen der gegebenen Massenpunkte zu je zweien bezieht. Daraus ergiebt sich für das Virial der Ausdruck:

$$\frac{1}{2}\Sigma r\overline{\varphi(r)}.$$

Man erkennt sofort die Analogie zwischen diesem Ausdrucke und demjenigen, welcher zur Bestimmung der bei der Bewegung gethanen Arbeit dient. Führt man die Function $\Phi(r)$ ein mit der Bedeutung:

$$\Phi(r) = \int \varphi(r) dr,$$

so hat man die bekannte Gleichung:

$$-\Sigma(Xdx + Xdy + Zdz) = d\Sigma\Phi(r).$$

Die Summe $\Sigma\Phi(r)$ ist diejenige, welche bei Anziehungen

und Abstossungen, die nach dem umgekehrten Quadrate der Entfernung wirken, (abgesehen vom Vorzeichen) das *Potential* des Systems von Punkten auf sich selbst genannt wird. Da es zweckmässig ist, auch für den Fall, wo das Gesetz, nach welchem die Anziehungen und Abstossungen von der Entfernung abhängen, ein beliebiges ist, oder, noch allgemeiner gesagt, für jeden Fall, wo die bei einer unendlich kleinen Bewegung des Systems gethane Arbeit sich durch das Differential irgend einer nur von den Raumcoordinaten der Punkte abhängigen Grösse darstellen lässt, einen bequemen Namen zu haben ¹⁾, so schlage ich vor, die Grösse, deren Differential den negativen Werth der Arbeit darstellt, nach dem griechischen Worte *ἔργον*, Werk, das *Ergal* des Systems zu nennen. Dann lässt sich der Satz von der Aequivalenz von lebendiger Kraft und Arbeit sehr einfach aussprechen, und um die Analogie zwischen diesem Satze und unserem oben aufgestellten Satze über das Virial recht deutlich erkennen zu lassen, will ich beide Sätze hier neben einander stellen:

1) Die Summe aus der lebendigen Kraft und dem Ergal ist constant.

2) Die mittlere lebendige Kraft ist gleich dem Virial.

Um unseren Satz auf die Wärme anzuwenden, betrachten wir einen Körper als ein System bewegter materieller Punkte. In Bezug auf die Kräfte, welche diese Punkte erleiden, haben wir einen Unterschied zu machen. Erstens üben die Bestandtheile des Körpers unter einander anziehende oder abstossende Kräfte aus, und zweitens können von Aussen her Kräfte auf den Körper wirken. Danach können wir auch das Virial in zwei Theile zerlegen, welche sich auf die inneren und äusseren Kräfte beziehen, und

1) Der Ausdruck *Kraftfunction* oder *Kräftefunction* (englisch *force function*) hat neben einiger Unbequemlichkeit den Uebelstand, dass er auch schon für eine andere Grösse angewandt wird, welche zu der hier betrachteten in ähnlicher Beziehung steht, wie die Potentialfunction zum Potential.

welche wir das *innere* und das *äußere Virial* nennen wollen.

Das innere Virial wird unter der Voraussetzung, daß die inneren Kräfte sich sämmtlich auf Centralkräfte zurückführen lassen, durch die Formel dargestellt, welche wir oben schon für ein System von Punkten, die anziehend oder abstoßend auf einander wirken, angeführt haben. Dabei ist noch zu bemerken, daß bei einem Körper, in welchem unzählige Atome sich unregelmäßig, aber im Wesentlichen unter gleichen Umständen bewegen, so daß alle möglichen Bewegungsphasen gleichzeitig vorkommen, es nicht nöthig ist, für jedes Atompaar den Mittelwerth von $r\varphi(r)$ zu nehmen, sondern die Werthe $r\varphi(r)$ so genommen werden können, wie sie in einem gewissen Momente bei der gerade stattfindenden Lage der Atome gelten, indem die daraus gebildete Summe ihren Gesamtwert durch den Verlauf der einzelnen Bewegungen nicht merklich ändert. Das innere Virial hat somit den Ausdruck:

$$\frac{1}{2} \sum r\varphi(r).$$

Was die äußeren Kräfte anbetrifft, so ist am häufigsten der Fall zu betrachten, wo der Körper nur einen gleichförmigen, normal gegen die Oberfläche gerichteten Druck erleidet. Das hierauf bezügliche Virial läßt sich sehr einfach ausdrücken. Es wird nämlich, wenn p den Druck und v das Volumen des Körpers bedeutet, dargestellt durch

$$\frac{3}{2} pv.$$

Bezeichnen wir nun noch die lebendige Kraft der inneren Bewegungen, welche wir Wärme nennen, mit h , so können wir folgende Gleichung bilden:

$$h = \frac{1}{2} \sum r\varphi(r) + \frac{3}{2} pv.$$

Es bleibt nun noch übrig, den Beweis unseres über die Beziehung zwischen lebendiger Kraft und Virial aufgestellten Satzes zu führen, was sehr leicht geschehen kann.

Die Gleichungen der Bewegung eines materiellen Punktes sind:

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

Nun hat man aber

$$\frac{d^2(x^2)}{dt^2} = 2 \frac{d}{dt} \left(x \frac{dx}{dt} \right) = 2 \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 + 2x \frac{d^2x}{dt^2}$$

oder anders geordnet:

$$2 \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = -2x \frac{d^2x}{dt^2} + \frac{d^2(x^2)}{dt^2}.$$

Wenn man diese Gleichung mit $\frac{m}{4}$ multiplicirt und dann für $m \frac{d^2x}{dt^2}$ die Gröfse X setzt, so kommt:

$$\frac{m}{2} \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 = -\frac{1}{2} Xx + \frac{m}{4} \cdot \frac{d^2(x^2)}{dt^2}.$$

Die Glieder dieser Gleichung mögen nun nach der Zeit von 0 bis t integrirt und die Integrale durch t dividirt werden, wodurch man erhält:

$$\frac{m}{2t} \int_0^t \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 dt = -\frac{1}{2t} \int_0^t Xx dt + \frac{m}{4t} \left[\frac{d(x^2)}{dt} - \left(\frac{d(x^2)}{dt} \right)_0 \right],$$

worin $\left(\frac{d(x^2)}{dt} \right)_0$ den Anfangswerth von $\frac{d(x^2)}{dt}$ bedeutet.

Die in dieser Gleichung vorkommenden Formeln

$$\frac{1}{t} \int_0^t \left(\frac{dx}{dt} \right)^2 dt \text{ und } \frac{1}{t} \int_0^t Xx dt$$

stellen bei geeigneter Wahl der Zeitdauer t die Mittelwerthe von $\left(\frac{dx}{dt} \right)^2$ und Xx dar, welche oben durch $\overline{\left(\frac{dx}{dt} \right)^2}$ und $\overline{Xx}$ bezeichnet wurden. Als Zeitdauer t kann man bei einer periodischen Bewegung die Dauer einer Periode wählen; bei unregelmäßigen Bewegungen aber (und, wenn man will, auch bei periodischen) hat man nur darauf zu achten, daß die Zeit t gegen diejenigen Zeiten, während welcher der Punkt sich in Bezug auf irgend eine Coordinatenrichtung in gleichem Sinne bewegt, sehr groß ist, so daß im Verlaufe der Zeit t schon viele Wechsel der Bewegung stattgefunden haben und die obigen Ausdrücke der Mittelwerthe schon hinlänglich constant geworden sind.

Das letzte Glied der Gleichung, welches die eckige Klammer als Factor hat, wird bei einer periodischen Bewegung zu Ende jeder Periode gleich Null, indem $\frac{d(x^2)}{dt}$ zu Ende der Periode wieder den anfänglichen Werth $\left(\frac{d(x^2)}{dt}\right)_0$ annimmt. Bei einer Bewegung, die nicht periodisch, sondern unregelmäßig variirend ist, wird die eckige Klammer nicht so regelmässig gleich Null, aber ihr Werth kann doch nicht fortwährend mit der Zeit wachsen, sondern nur innerhalb gewisser Gränzen schwanken, und der Divisor t , mit welchem das Glied behaftet ist, muß demnach bewirken, daß bei sehr großen Werthen von t das Glied verschwindend klein wird. Lassen wir daher dieses Glied fort, so können wir schreiben:

$$\frac{m}{2} \overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2} = -\frac{1}{2} \overline{Xx}.$$

Da dieselbe Gleichung auch für die übrigen Coordinaten gilt, so kommt:

$$\frac{m}{2} \left[\overline{\left(\frac{dx}{dt}\right)^2} + \overline{\left(\frac{dy}{dt}\right)^2} + \overline{\left(\frac{dz}{dt}\right)^2} \right] = -\frac{1}{2} \overline{(Xx + Yy + Zz)},$$

oder kürzer geschrieben:

$$\frac{m}{2} \overline{v^2} = -\frac{1}{2} \overline{(Xx + Yy + Zz)},$$

und für ein System von beliebig vielen Punkten ergibt sich ganz entsprechend:

$$\sum \frac{m}{2} \overline{v^2} = -\frac{1}{2} \sum \overline{(Xx + Yy + Zz)}.$$

Somit ist unser Satz bewiesen, und man sieht zugleich, daß er nicht bloß für das ganze System von materiellen Punkten und für die drei Coordinatenrichtungen zusammen, sondern auch für jeden materiellen Punkt und für jede Richtung besonders gültig ist.