VII. *Entgegnung auf die kritische Bemerkung des Hrn. L. Boltzmann¹⁾; von R. Most.*

Hr. Boltzmann glaubt, daß der von mir im 136. Bande S. 140 vorgebrachten Veranschaulichung des zweiten Wärmegesetzes die stillschweigende Voraussetzung zu Grunde liege, $\frac{dQ}{T}$ sey ein vollständiges Differential. Ich will zunächst, bevor ich zeige, daß dieß nicht zutrifft, den Nachweis führen, daß eine solche Voraussetzung den gewünschten Erfolg nicht so unmittelbar haben würde, wie Hr. B. meint:

1. Ist das Integral $J = \int M dx + N dy$, wo M und N Functionen von x und y sind, für geschlossene Curven gleich Null, so ist $M dx + N dy$ ein vollständiges Differential. Man bilde das Flächenelement $ABCD = dx \cdot dy$, wo $AB = dx$ und $AD = dy$ ist, so ist das Integral für die das Flächenelement umschließende Curve der Null gleich; faßt man dasselbe für die Curvenstücke AB und CD zusammen, so erhält man $-\frac{dM}{dy} dy \cdot dx$, und entsprechend für die Curvenstücke BC und DA : $\frac{dN}{dx} dx \cdot dy$; da nun $J = 0$ ist, so ergibt sich, mit Fortlassen des Factors $dx \cdot dy$:

$$\frac{dM}{dy} = \frac{dN}{dx}.$$

2. Der obige Satz läßt sich nicht ohne Weiteres umkehren¹⁾, wie Hr. B. zu glauben scheint, vielmehr läßt sich Folgendes behaupten:

1) Siehe Annal. Bd. 137, S. 495.

2) Clausius und Zeuner wenden den Satz 1 oft, die Umkehrung desselben aber in Beweisen, so viel ich weiß, nie an; nur in erläuternden Bemerkungen, bei denen es sicherlich gestattet ist, von singulären Fällen abzusehen, sprechen sie die Umkehrung aus: Clausius, Abhandl. über die mechan. Wärmetheorie Theil 1, S. 11. Zeuner, Mechan. Wärmetheorie S. 65.

Ist $M dx + N dy$ ein vollständiges Differential, so ist $J = \int M dx + N dy$ nur für solche geschlossenen Curven der Null gleich, in denen keine singuläre Punkte enthalten sind, d. h. Punkte, in denen M oder N unendlich oder unbestimmt sind; enthält der von der Curve umschlossene Flächenraum solche, so ist der Werth des Integrals gleich der Summe der Integrale der um diese Punkte beschriebenen unendlich engen Schlußcurven. Man denke sich wieder ein Flächenelement $ABCD$, so ist für den Punkt A : $\frac{dM}{dy} = \frac{dN}{dx}$, also ist $-\frac{dM}{dy} dy \cdot dx + \frac{dN}{dx} dx \cdot dy = 0$, das heisst $\int M dx + N dy = 0$ für die geschlossene Curve $ABCD$; denkt man sich nun solche Flächenelemente zusammengelegt, so erhält man für eine geschlossene Curve s den Integralwerth $J = 0$ nur, wenn innerhalb derselben alle Flächenelemente die Gleichung $\frac{dM}{dy} = \frac{dN}{dx}$ zulassen; man muß also die singulären Punkte a, b, c (Fig. 23 Taf. V), wie bei den complexen Gröfsen, von der *vollständigen* geschlossenen Curve ausschließen; bezeichnet man dann die Werthe der Integrale für die unendlich engen Gränzcurven mit A, B, C etc., so erhält man, unter der Voraussetzung, dafs bei der Berechnung von A, B, C die Umkreisung in derselben Richtung wie bei s genommen wird, $J = A + B + C$; dabei ist noch der Einfachheit halber vorausgesetzt, dafs M und N in der Nähe von a, b, c monodrom bleiben. Ist a der Punkt x_0, y_0 , so berechnet man A nach der Gleichung

$$A = \int_0^{2\pi} (M_1 \cdot \sin \varphi + N_1 \cdot \cos \varphi) d\varphi,$$

wo

$$M_1 = -\lim. (r \cdot M)_{r=0}$$

$$N_1 = \lim. (r \cdot N)_{r=0}$$

ist, wenn man in M und N setzt $x = x_0 + r \cos \varphi$, $y = y_0 + r \sin \varphi$ und dann r unendlich klein werden läßt; so ist z. B. bei dem vollständigen Differential

$$dJ = \frac{(y - y_0) dx - (x - x_0) dy}{(x - x_0)^2 + (y - y_0)^2} \quad J = -2\pi,$$

wenn die geschlossene Curve den Punkt x_0, y_0 enthält.

Es genügt also nicht nachzuweisen, daß dJ ein vollständiges Differential ist, um schließen zu können, J sey für eine geschlossene Curve Null; es muß auch gezeigt werden, daß $\frac{dJ}{dx}$ und $\frac{dJ}{dy}$ in dem ganzen Raume innerhalb der Curve keinen singulären Werth haben¹⁾, was aber wohl schwer *allgemein* zu erledigen ist.

Man sieht hieraus, daß die Folgerung des zweiten Wärmegesetzes: $\int \frac{dQ}{T} = 0$ aus der Annahme, $\frac{dQ}{T}$ sey ein vollständiges Differential, ihr Bedenkliches haben würde. Die Sache liegt, meiner Meinung nach, aber auch einfacher, als sie Hr. B. darstellt; betrachtet man das Differential $\frac{dQ}{T}$ in dem von mir vorgeschlagenen Coordinatensystem nach der Ordinate T und der Flächencoordinate Q , so ist es, wie man auf den ersten Blick sieht, tautologisch, zu sagen, $\int \frac{dQ}{T}$ ist gleich Null, oder zu sagen, die Curve $ABCD$ (Fig. 24 Taf. V) ist geschlossen; ich war mir deshalb wohl bewußt, daß das Zweite, wenn es zum Beweise des Ersten dienen sollte, nicht aus einer Eigenschaft des Integrals, sondern aus einem andern Grunde zu folgern wäre, und als solchen, glaube ich, deutlich genug die Idee des Kreisprocesses hervorgehoben zu haben, der zweite Turnus des-

1) In besonderen Fällen können übrigens die Integrale A, B, C auch den Werth Null annehmen, was dann also nachzuweisen wäre; so ist z. B. bei anziehenden oder abstoßenden Punkten a, b, c , wenn die wirkende Kraft eine Function der Entfernung ist, die von dem angezogenen Punkte geleistete Arbeit für jede geschlossene Curve in der Ebene der a, b, c der Null gleich, mögen nun die Punkte innerhalb derselben liegen oder nicht, denn man erhält

$$A = \int_0^{2\pi} r \cdot \varphi(r) [-\cos \varphi \cdot \sin \varphi + \sin \varphi \cdot \cos \varphi] d\varphi = 0,$$

wo $\varphi(r)$ das Anziehungsgesetz darstellt.

selben erfolgt in jeder Beziehung genau wie der erste, muß deshalb, meinte ich, an derselben Stelle verzeichnet werden und deshalb ist die Curve geschlossen. Nun bleibt freilich das Bedenken, daß, wenn man den Kreisproceß nur äußerlich als periodische Wärme-Zuleitung und Ableitung ansieht, derselbe doch auch möglicherweise durch eine periodische Linie $EEGH$ (Fig. 24) dargestellt werden könne; die nachfolgenden Untersuchungen werden zeigen, daß dann der Träger des Processes in E_1 nicht denselben Zustand haben kann, wie in E .

Um den Zustand des Trägers mit in Betracht zu ziehen, soll versucht werden, denselben nach Wärmegrößen zu veranschaulichen; es war $q = T \cdot m$ gesetzt, wo m die Menge eines bestimmten vollkommenen Normalgases angiebt, welche durch die Wärmemenge q auf die Temperatur T gebracht werden kann; vielleicht empfiehlt es sich, m als Wärmemasse zu bezeichnen. Wird nun die Wärmemenge q einem Körper K mitgetheilt, so kann man sich den Vorgang so veranschaulichen, als trete wirklich die Masse m in denselben und verrichte hier selbst unter den gegebenen inneren und äußeren Widerständen Arbeit; ein Theil μ der Masse m wird im Bewegungszustande bleiben, ein anderer $\nu = m - \mu$ wird ihn verlieren, indem Arbeit verrichtet wird; ν veranschaulicht uns dann noch eine im Träger vorgegangene Zustandsänderung. So kann man sich entsprechend den Anfangszustand von K vor dem Kreisproceß durch eine Masse M mit dem Bewegungszustand T und eine Masse N ohne Bewegung, welche die innere Arbeit veranschaulicht, bestimmt denken; ein Ableiten der Wärme $q_2 = m_2 \cdot T_2$ bedeutet dann ein Austreten der Masse m_2 im Bewegungszustande T_2 ; von dieser wird ein Theil μ_2 schon im Träger den Bewegungszustand T_2 gehabt haben, der andere aber $\nu_2 = m_2 - \mu_2$ denselben erst beim Ableiten der Wärme durch eine Zustandsänderung erhalten. Werden nun die Wärmemengen q, q_1 etc. zugeleitet, die Wärmemengen q_2, q_3 etc. abgeleitet, so enthält der Träger nach dem Kreisproceß die Massen $M + \mu + \mu_1 + \dots - \mu_2 - \mu_3 - \dots$

im Bewegungszustande T und die Massen $N + \nu + \nu_1 \dots - \nu_2 - \nu_3 - \dots$ ohne Bewegung; sind in dem Kreisprocesse Vorgänge enthalten, bei denen ohne Wärmezuleitung die Temperatur erhöht oder erniedrigt wird, so treten Massen aus der Gruppe der ν in die der μ über oder umgekehrt; es sollen diese mit λ bezeichnet werden. Da nun der Körper K am Schlufs des Kreisprocesses in demselben Zustand wie zu Anfang desselben seyn soll, so mufs:

$$\Sigma \mu + \Sigma \lambda = 0 \text{ und } \Sigma \nu - \Sigma \lambda = 0$$

also auch

$$\Sigma m = 0$$

seyn.

Bezeichnet man mit Clausius die wirklich vorhandene Wärme durch H , die in der zweiten Gleichung symbolisirten Zustandsänderungen durch die Disgregationsgröfse Z , so hat man die drei von Clausius für den Kreisprocess bewiesenen Gleichungen:

$$\int \frac{dH}{T} = 0, \quad \int dZ = 0, \quad \int \frac{dQ}{T} = 0.$$

Bei einem nicht umkehrbaren Vorgange ist ein Theil der positiven Wärme nicht zugeleitet, sondern durch Arbeit hervorgerufen; es mufs also, da $m' + \Sigma m = 0$ ist, $\Sigma m = -m'$ seyn.

Uebrigens glaube ich schon angedeutet zu haben, dafs es die eigentliche Absicht dieser Notizen über das zweite Wärmegesetz ist: eine Veranschaulichung desselben vorzuschlagen oder zu veranlassen, damit dasselbe endlich eine Aufnahme in die gewöhnlichen Lehrbücher der Physik finde, welche ihm bei seiner grofsen Bedeutung nothwendigerweise gebührt.