

## Werk

**Titel:** Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

**Jahr:** 1903

**Kollektion:** Mathematica

**Digitalisiert:** Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

**Werk Id:** PPN360709532

**PURL:** <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

**OPAC:** <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

**LOG Id:** LOG\_0097

**LOG Titel:** 28. Übersicht über die verschiedenen Methoden

**LOG Typ:** chapter

## Übergeordnetes Werk

**Werk Id:** PPN360504019

**PURL:** <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

**OPAC:** <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

## Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain there Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

## Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen  
Georg-August-Universität Göttingen  
Platz der Göttinger Sieben 1  
37073 Göttingen  
Germany  
Email: [gdz@sub.uni-goettingen.de](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

wo  $m$  diejenige Elektrizitätsmenge bedeutet, bei deren Durchgang das Volumen von  $V_1$  auf  $V_0$  zunimmt. Man erhält dann

$$(164) \quad E_1 - E_0 = \int \frac{V_0 - V_1}{m} dp,$$

einen Ausdruck, der sich leicht integrieren lässt a) für feste Körper und Flüssigkeiten, wo  $V$  nahezu unabhängig von  $p$  ist, b) für Gase, die dem *Boyle'schen* Gesetze genügen. Die Ergebnisse sind von *Gilbault*<sup>93)</sup> mit der Erfahrung verglichen.

Einen etwas anderen Weg hat *Gibbs*<sup>94)</sup> eingeschlagen. Dieser leitet, indem er den *Carnot'schen* Kreisprozess auf das *Galvani'sche* Element anwendet, die Formel

$$(165) \quad E = \lambda \frac{T_0 - T}{T_0}$$

ab, in der  $T_0$  die „Übergangstemperatur“ bedeutet, d. h. diejenige Temperatur, bei der die chemischen Reaktionen, die den Strom erzeugen, in beiderlei Richtung vor sich gehen können. Die letztere Gleichung ist experimentell durch *Cohen*<sup>95)</sup>, *van 't Hoff* und *Bredig*<sup>96)</sup> bestätigt worden.

#### IV. Ableitung des zweiten Hauptsatzes aus den Prinzipien der Mechanik<sup>97)</sup>.

28. **Übersicht über die verschiedenen Methoden.** Die Molekularphysik ist innig mit der Vorstellung verknüpft, dass das, was wir Wärmeenergie nennen, nichts anderes als Bewegungsenergie der Körpermoleküle ist. Diese Vorstellung erklärt leicht den ersten Hauptsatz, der dann nichts anderes als das Energieprinzip der rationellen Mechanik wird; aber die Stellung des zweiten Hauptsatzes innerhalb der Molekularphysik ist nicht so einfach. Viele Schriftsteller haben durch dynamische Überlegungen Gleichungen abgeleitet, welche der thermodynamischen Gleichung  $dQ = TdS$  ähneln; indessen während man auf solche Weise verstehen kann, wie Wärmeerscheinungen in einem System von Molekülen auftreten können, deren Einzelbewegungen den Gleichungen der rationellen Mechanik genügen, kann man doch

93) *H. Gilbault*, Toulouse, Ann. 5 (1891), p. 5; Paris, C. R. 113 (1891), p. 465.

94) *J. W. Gibbs*, Brit. Assoc. Rep. 1886, p. 388; 1888, p. 343; *Lodge*, Brit. Assoc. Rep. 1887, p. 340.

95) *Cohen*, Ztschr. physikal. Chem. 14 (1894), p. 53, 535.

96) *Cohen, van 't Hoff* und *Bredig*, Ztschr. physikal. Chem. 16 (1895), p. 453.

97) Ausführlicher berichten über diesen Gegenstand *G. H. Bryan* und *J. Larmor*, Brit. Assoc. Rep. Part 1 1891, p. 85, Part 2 1894, p. 64. Vgl. auch Enc. IV Art. *Voss*: Die Prinzipien der rationellen Mechanik, insbes. Nr. 48.

nicht sagen, dass irgend eine jener Überlegungen es uns ermöglicht hätte, den zweiten Hauptsatz zu entdecken, wenn wir nicht auf Grund der Erfahrung von seiner Gültigkeit gewusst hätten.

Die frühesten dynamischen Erklärungen des zweiten Hauptsatzes scheinen zu sein: die Untersuchungen von *Rankine*<sup>98)</sup>, die auf der sog. Hypothese der Molekularwirbel beruhen, die statistischen Betrachtungen von *L. Boltzmann*<sup>99)</sup>, die auf der kinetischen Gastheorie fussen, die Beweise von *R. Clausius*<sup>100)</sup> und *C. Szily*<sup>101)</sup>, die sich auf das *D'Alembert'sche* oder *Hamilton'sche* Prinzip gründen, verbunden mit einer, gewöhnlich nicht klar ausgesprochenen Annahme, die wir die „Hypothese der stationären oder quasi-periodischen Bewegungen“ nennen werden. Eine andere Methode, die auf der Betrachtung monocyclischer und verwandter Systeme beruht, rührt von *H. v. Helmholtz*<sup>102)</sup> her, während der Grundgedanke dieser Methode wenn auch in weniger bestimmter Form wohl schon früher, z. B. in den vorher genannten Arbeiten von *Rankine* auftritt.

Was insbesondere das historische Verhältnis der Arbeiten von *Clausius* und *Szily* angeht, sei die folgende Bemerkung vorangeschickt: Im Jahre 1872 wies *C. Szily*<sup>101)</sup> darauf hin, dass der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie nichts anderes sei als das *Hamilton'sche* Prinzip der variierenden Wirkung. Demgegenüber machte *Clausius* geltend, dass die üblichen Formen des *Hamilton'schen* Prinzipes sich nur auf Systeme mit konservativen Kräften beziehen, während der zweite Hauptsatz seinem Wesen nach auf die Umwandlung von Wärme in Arbeit und umgekehrt angewandt werden soll, wobei die äusseren, auf den Arbeitsstoff wirkenden Kräfte nicht aus einem einwertigen Potential abgeleitet werden können. *Szily's* Untersuchung enthielt manche Fehler; namentlich unterschied er nicht deutlich zwischen dem Wärmezuwachs  $dQ$  und dem Energiezuwachs  $dU$ . Andererseits scheint *Clausius*, der die *Hamilton'schen* Arbeiten wohl nur aus zweiter Hand kannte, den Begriff des *Hamilton'schen* Prinzipes zu eng gefasst und bei seinen Arbeiten das *Hamilton'sche* Prinzip

98) *W. J. M. Rankine* Phil. Mag. (4) 10 (1855), p. 354, 411; 1875, p. 241; Papers London 1881 p. 16.

99) *L. Boltzmann*, Analytischer Beweis des zweiten Hauptsatzes, Wiener Ber. 63 (2).

100) *R. Clausius*, Bonn. Sitz. Ber. (1869—70) p. 167; Phil. Mag. (4) 42 (1871) p. 161.

101) *C. Szily*, Ann. Phys. Chem. 145 (1872), p. 339; 149 (1873), p. 74; Phil. Mag. (4) 43 (1872), p. 339; (5) 1 (1876), p. 21.

102) *H. von Helmholtz*, J. f. Math. 97 (1884), p. 111, 317.

implicite neu abgeleitet zu haben. Die Darstellung in den früheren Arbeiten von *Clausius* war äusserst mühsam und undurchsichtig; es bedurfte einer langen Reihe von Schriften zum Teil polemischen Inhalts, die während der Jahre 1871—76 von *Clausius* und *Szily* publiziert wurden, bis der Gegenstand einigermassen klargestellt war.

Die einschlägigen Untersuchungen zerfallen in zwei Klassen, nämlich in solche, welche hinsichtlich der Molekularbewegungen ein bestimmtes Verteilungsgesetz, z. B. das *Boltzmann-Maxwell'sche* Gesetz der kinetischen Gastheorie zu Grunde legen, und in solche, welche von einem derartigen Gesetz unabhängig sind, dafür aber andere Annahmen einführen. Die Untersuchungen der ersten Klasse beziehen sich spezieller auf Gase und werden in dem Art. V 9 besprochen werden; wir werden uns hier auf die Arbeiten der zweiten Klasse beschränken.

Die Unterscheidung zwischen Wärme- und Arbeits-Energie bringt die Einführung von zwei verschiedenen Sorten von Koordinaten mit sich, nämlich der *kontrollierbaren Koordinaten*, deren Abänderung sichtbare Änderungen im System hervorbringt, und der *unkontrollierbaren Koordinaten*, welche die Stellung des einzelnen Moleküls definieren. Die letzteren Koordinaten befinden sich in fortgesetzter Veränderung, aber die einzigen wahrnehmbaren Veränderungen finden statt, wenn dem Körper als Ganzem Energie durch diese Koordinaten mitgeteilt wird, eine Energie, die wir Wärme nennen und mit  $dQ$  bezeichnen. Die Energie, die dem Körper durch Abänderung der kontrollierbaren Koordinaten mitgeteilt wird, ist in unserer Bezeichnung  $-dW$ .

**29. Stationäre oder quasi-periodische Bewegungen**<sup>103</sup>). Das zu betrachtende System bestehe aus den Molekülen  $m_1, m_2, \dots$ , die sich in den Punkten  $(x_1, y_1, z_1), (x_2, y_2, z_2), \dots$  befinden. Die kontrollierbaren Koordinaten seien  $p_1, p_2, \dots$ .  $L$  sei die lebendige Kraft speziell der Molekularbewegung und  $V$  die gesamte potentielle Energie für beide Arten von Koordinaten, so dass

$$(166) \quad \left\{ \begin{array}{l} L = \frac{1}{2} \sum m (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2), \\ \delta V = \sum \left( \frac{\partial V}{\partial x} \delta x + \frac{\partial V}{\partial y} \delta y + \frac{\partial V}{\partial z} \delta z \right) + \sum \frac{\partial V}{\partial p} \delta p. \end{array} \right.$$

Man beweist leicht, dass<sup>104</sup>)

103) *R. Clausius*, „Abhandl.“ 2, p. 299 ff.; *Ann. Phys. Chem.* 142 (1871), p. 433; *Suppl.* 7 (1876), p. 215; 146 (1872), p. 585 und *Phil. Mag.* (4) 44 (1872), p. 365; (4) 46 (1873), p. 236 etc.

104) Vgl. z. B. *Thomson* und *Tait*, *Natural Philosophy*, 2. Aufl., Cambridge 1883 1 § 327.