Die integrierenden Faktoren der mechanischen Wärmetheorie.

Von

A. Fliegner.

In den Annalen der Physik und Chemie, herausgegeben von Wiedemann, findet sich im 45. Bande, 1892, Seite 751—758 ein Vortrag abgedruckt, den Hr. E. Budde am 12. Februar 1892 in der Berliner physikalischen Gesellschaft gehalten hat. Er behandelt darin die Stellung der Temperatur unter den integrierenden Divisoren, zieht aber im Verlaufe seiner Untersuchungen einen Fehlschluss. Da auf diesen meines Wissens noch nirgends aufmerksam gemacht worden ist, so möchte ich ihn hier einmal berichtigen. Dazu erscheint es aber zweckmässig, vorher die Grundgleichungen der Wärmetheorie ganz kurz zu entwickeln.

Der analytische Ausdruck des ersten Hauptsatzes in seiner Anwendung auf umkehrbare Vorgänge, bei denen der arbeitende Körper auch keine offene Bewegung des Schwerpunktes besitzt, lautet bekanntlich:

$$d\,Q = A\,(d\,U + p\,d\,v). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

Da $U = f(p, v)$ ist, so kann man setzen:

$$d\,U = X\,d\,p + Z\,d\,v, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

wenn X und Z die beiden partiellen Derivierten von U nach p und v bedeuten. Sie erfüllen die Integrabilitätsbedingung:

$$\frac{\partial X}{\partial v} = \frac{\partial Z}{\partial p}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Setzt man $d\,U$ aus Gleichung (2) in (1) und bezeichnet kurz:

$$Z + p = Y, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

so folgt:

$$d\,Q = A\,(X\,d\,p + Y\,d\,v). \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

Die partielle Differentiation von Gleichung (4) nach p ergiebt mit (3):

$$\frac{\partial\,Y}{\partial\,p} - \frac{\partial\,X}{\partial\,v} = 1 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

und zeigt, dass die rechte Seite der Gleichung (5) ebensowenig ein vollständiges Differential ist, wie die rechte Seite der Gleichung (1). Uebrigens sind die neu eingeführten Funktionen X, Y und Z Funktionen von höchstens den beiden Variabelen p und v.

Jeder Ausdruck von der Form $X\,dp + Y\,dv$, in dem X und Y höchstens die beiden Variabelen p und v enthalten, hat unendlich viele integrierende Faktoren, die ihrerseits im allgemeinen auch Funktionen der beiden Variabelen p und v sind. Durch Multiplikation mit einem solchen Faktor geht der Ausdruck $X\,dp + Y\,dv$ in ein vollständiges Differential einer Funktion von p und v über, und zwar müssen in dieser wirklich beide Veränderliche gleichzeitig vorkommen.

Es seien nun $G = g\,(p, v)$ und $L = l\,(p, v)$ zwei verschiedene integrierende Faktoren der Gleichung (5), so müsste sein:

$$G\,(X\,d\,p + Y\,d\,v) = d\,\Gamma, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

$$L\,(X\,d\,p + Y\,d\,v) = d\,\Lambda, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (8)$$

wo also Γ und Λ Funktionen von p und v bedeuten.

Dividiert man Gleichung (7) durch (8), so fällt $X\,d\,p + Y\,d\,v$ weg, und es bleibt:

$$\frac{G}{L} = \frac{d\,\Gamma}{d\,\Lambda}. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (9)$$

Hiernach muss die Division der beiden vollständigen Differentiale $d\,\Gamma$ und $d\,\Lambda$ den Quotienten zweier endlicher Funktionen, also wieder eine endliche Funktion von p und v ergeben. Mit anderen Worten: aus dem Quotienten $d\,\Gamma / d\,\Lambda$ müssen sich die Differentiale wegheben. Und das wird nur dann geschehen, wenn sich jede der Funktionen Γ und Λ durch die andere, oder allgemeiner, beide durch eine neue Funktion Π von p und v darstellen lassen. Dann wird

$$\frac{G}{L} = \frac{d\,\Gamma}{d\,\Lambda} = \frac{\gamma(\Pi)\,d\,\Pi}{\lambda(\Pi)\,d\,\Pi} = \frac{\gamma(\Pi)}{\lambda(\Pi)} = F(\Pi),$$

wo $F(\Pi)$ eine Funktion der Funktion $\Pi(p, v)$ bedeutet. Aus dieser Gleichung folgt:

$$G = L\,F(\Pi), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (10)$$

i. W.: Jeder integrierende Faktor des Ausdruckes $X\,dp + Y\,dv$ ergiebt sich aus jedem anderen durch Multiplikation mit einer passend gewählten Funktion von stets derselben Funktion $\Pi(p, v)$. Dabei muss $F(\Pi)$ der Natur der Sache nach jedenfalls beide Veränderliche p und v enthalten. Bei den beliebig herausgegriffenen integrierenden Faktoren, wie G und L, wird das im allgemeinen auch der Fall sein. Doch ist es nicht ausgeschlossen, dass es vielleicht einzelne unter ihnen giebt, die von nur einer der beiden Veränderlichen abhängen. Solche Faktoren sollen weiterhin als «einfache» bezeichnet werden.

Hr. Budde entwickelt auch eine Beziehung, die mit Gleichung (10) gleichwertig ist, allerdings auf etwas anderem Wege und namentlich mit den allgemeinen Veränderlichen x und y. Auch spricht er, um später einfacher auf die absolute Temperatur zu kommen, gleich von integrierenden Divisoren. Aus seiner Gleichung zieht er dann den Schluss, dass ein Ausdruck von der Form $X\,dp + Y\,dv$ höchstens einen einzigen einfachen integrierenden Faktor besitzen könne, da alle übrigen aus diesem durch Multiplikation mit einer Funktion von p und v erhalten werden. Und um jeden Zweifel zu beseitigen, sagt er auf Seite 753, Zeile 7 v. u. ausdrücklich: «Auch können die beiden ausgezeichneten Divisoren nicht zugleich existieren: giebt es einen solchen, der bloss x enthält, so giebt es keinen, der bloss y enthält, und umgekehrt.» Diese Behauptung ist es nun, die oben als Fehlschluss bezeichnet worden ist. Aus Gleichung (10) folgt allerdings, dass, wenn es einen einfachen Faktor giebt, der z. B. $f(v)$ allein ist, alle übrigen integrierenden Faktoren, in denen v vorkommt, daneben auch p enthalten müssen. Dagegen ist wohl eine Funktion $F(\Pi)$ von solcher Gestalt denkbar, dass sich aus dem Produkte $f(v) \,.\, F(\Pi)$ die Veränderliche v weghebt, so dass ein neuer integrierender Faktor entsteht, der nur noch die andere Veränderliche p allein enthält. Das wäre dann aber auch der einzige einfache Faktor nach p. Im ganzen kann also der Ausdruck $X\,dp + Y\,dv$ zwei einfache integrierende Faktoren besitzen, nicht nur einen einzigen, wie Hr. Budde annimmt.

Mit der bisherigen Entwickelung ist nur nachgewiesen, dass es höchstens zwei solche einfache Faktoren geben kann, aber nicht, dass sie auch stets vorhanden sein müssen. Es ist noch nötig, die Bedingungen aufzusuchen, unter denen das der Fall ist. Wäre

$$V = f(v) \quad \ldots \ldots \quad (11)$$

ein solcher von v allein abhängiger Faktor, so wäre zunächst:

$$\frac{\partial V}{\partial v} = \frac{d V}{d v}, \quad \frac{\partial V}{\partial p} = 0. \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (12)$$

Ferner müsste dann

$$V(X d p + Y d v) = d \varphi (\Pi) \quad . \quad . \quad . \quad (13)$$

ein vollständiges Differential sein, und daraus ergäbe sich mit (12) die Integrabilitätsbedingung:

$$\frac{\partial (VX)}{\partial v} = \frac{\partial (VY)}{\partial p} = V \frac{\partial X}{\partial v} + X \frac{d V}{d v} = V \frac{\partial Y}{\partial p}. \quad (14)$$

Hieraus folgt:

$$\frac{d V}{V} = \left(\frac{\partial Y}{\partial p} - \frac{\partial X}{\partial v}\right) \frac{d v}{X}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (15)$$

und integriert:

$$lg\ V = \int \left(\frac{\partial Y}{\partial p} - \frac{\partial X}{\partial v}\right) \frac{d v}{X}, \text{ oder:}$$

$$V = e^{\int \left(\frac{\partial Y}{\partial p} - \frac{\partial X}{\partial v}\right) \frac{d v}{X}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (16)$$

Gäbe es auch einen einfachen integrierenden Faktor

$$P = f(p), \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (17)$$

der p allein enthält, so würden die Gleichungen (12) bis (15) folgende Gestalt annehmen:

$$\frac{\partial P}{\partial p} = \frac{d P}{d p}, \quad \frac{\partial P}{\partial v} = 0, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (18)$$

$$P(X d p + Y d v) = d \psi (\Pi), \quad . \quad . \quad . \quad (19)$$

$$\frac{\partial (PX)}{\partial v} = \frac{\partial (PY)}{\partial p} = P \frac{\partial X}{\partial v} = P \frac{\partial Y}{\partial p} + Y \frac{d P}{d p}, \quad . \quad (20)$$

$$\frac{d P}{P} = -\left(\frac{\partial Y}{\partial p} - \frac{\partial X}{\partial v}\right) \frac{d p}{Y}, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (21)$$

$$P = e^{-\int \left(\frac{\partial Y}{\partial p} - \frac{\partial X}{\partial v}\right) \frac{d p}{Y}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (22)$$

Eine Gleichung, die mit den hier gefundenen Gleichungen (16) und (22) gleichbedeutend ist, entwickelt Hr. Budde auch, nur mit seinen Veränderlichen x und y.

Infolge dieser Verallgemeinerung vereinfacht sich sein Ausdruck nicht mehr, während die hier gefundenen Ausdrücke noch eine bedeutende Vereinfachung gestatten. Die beiden Funktionen X und Y stehen nämlich bei den thermodynamischen Untersuchungen in einem gegenseitigen Zusammenhange, der in Gleichung (6) angegeben worden ist. Damit werden (16) und (22):

$$V = e^{\int \frac{dv}{X}}, \quad P = e^{-\int \frac{dp}{Y}} \quad . \quad . \quad . \quad (23)$$

Aus diesen Gleichungen folgt, dass die Wärmegleichung nur dann einfache integrierende Faktoren besitzt, wenn $X = f(v)$ oder $Y = f(p)$ ist, während allgemein beide Funktionen von beiden Veränderlichen abhängig sein können.

Nimmt man jetzt an, es werde nach der Zustandsgleichung

$$F(p, v, T) = 0 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (24)$$

die eine der beiden Veränderlichen, p oder v, durch die andere und die Temperatur T ersetzt, so geht der Ausdruck $X\,dp + Y\,dv$ in andere über von der Form $X'\,d\,T + Y'\,dv$ oder $X''\,d\,T + Y''\,dp$, in denen X' und Y' von höchstens T und v, X'' und Y'' von höchstens T und p abhängen, wobei es aber nicht ausgeschlossen ist, dass einzelne dieser Ausdrücke nur e i n e Veränderliche enthalten. Macht man die nämlichen Substitutionen in sämtlichen Ausdrücken von z. B. Gleichung (7), so erhält man als neue Gleichungen:

$$G\,(X'\,d\,T + Y'\,d\,v) = d\,\Gamma, \quad . \quad . \quad . \quad (25)$$

in der jetzt G und Γ Funktionen von T und v sind, und:

$$G\,(X''\,d\,T + Y''\,d\,p) = d\,\Gamma, \quad . \quad . \quad . \quad (26)$$

in der G und Γ von T und p abhängen. Da nun $d\,\Gamma$ in Glchg. (7) ein vollständiges Differential war, so muss es das auch in den letzten Gleichungen sein, und die Funktion G hat daher die Eigenschaft eines integrierenden Faktors beibehalten. Eine Funktion, die in einer Form der Wärmegleichungen integrierender Faktor ist, bleibt das also auch für die andern Formen. Das Gleiche gilt natürlich von den einfachen Faktoren. Während aber ein allgemeiner integrierender Faktor durch die Substitution eine andere analytische Gestalt annimmt, bleibt der einfache Faktor ungeändert, wenn die in ihm enthaltene Veränderliche nicht eliminiert worden ist.

Auf demselben Wege, wie oben, lässt sich nun nachweisen, dass die Klammerausdrücke in Gleichung (25) und (26) auch einen einfachen integrierenden Faktor besitzen können, der sich durch die Temperatur allein ausdrücken lässt. Zu seiner Bestimmung würde sich eine gleichartige Entwickelung durchführen lassen, wie für V in Gleichung (11) bis (16) und für P in Gleichung (17) bis (22). Eine Vereinfachung aber, wie in Gleichung (23), wäre nicht mehr möglich, da X' mit Y' und X'' mit Y'' nicht so einfach zusammenhängt wie X mit Y.

Die Wärmegleichungen in ihrer gebräuchlichen Form, d. h. mit p, v und T als Veränderlichen, können also drei, aber auch höchstens drei einfache integrierende Faktoren besitzen. Ob solche jedoch wirklich vorhanden sind, lässt sich aus den Formeln allein nicht erkennen. Giebt es aber welche, so sind sie, vom rein mathematischen Standpunkte aus betrachtet, unter sich ganz gleichwertig.

Betrachtet man dagegen diese Faktoren vom thermodynamischen Standpunkte aus, so nimmt der von der Temperatur allein abhängige eine Sonderstellung ein. Von ihm lässt sich bekanntlich nachweisen, dass er nicht nur für alle Körperarten wirklich vorhanden ist, sondern dass er auch für alle die gleiche analytische Gestalt besitzt, höchstens unterschieden durch einen konstanten Faktor, der sich aber bei allen Rechnungen weghebt. Dieser allgemein gültige integrierende Faktor ist gleich dem reciproken Werte der absoluten Temperatur. Die beiden anderen einfachen integrierenden Faktoren, die nur p oder v enthalten, kommen dagegen nicht bei allen Körpern vor. Hieraus ist es erklärlich, dass in den Entwickelungen der mechanischen Wärmetheorie nur die absolute Temperatur als, wie man gewöhnlich sagt, integrierender Divisor eine hervorragende Rolle spielt, während die beiden anderen möglichen einfachen Faktoren gar nicht erwähnt werden.

Es sollen noch die beiden einfachen integrierenden Faktoren V und P aufgesucht werden, soweit sie überhaupt vorhanden sind. Das ist der Fall bei den vollkommenen Gasen und bei den überhitzten Dämpfen. Bei beiden Körpern hat die innere Arbeit, in Funktion von p und v ausgedrückt, den Wert:

$$U = \frac{p\,v}{n-1} + U_0, \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (27)$$

nur mit verschiedenen Werten von n. Daher wird:

$$d\,U = \frac{v}{n-1}\,d\,p + \frac{p}{n-1}\,d\,v, \quad . \quad . \quad . \quad (28)$$

und das giebt mit Gleichung (4) für die beiden Funktionen X und Y:

$$X = \frac{v}{n-1}, \qquad Y = \frac{n\,p}{n-1} \quad . \quad . \quad . \quad (29)$$

X erscheint also als $f(v)$, Y als $f(p)$, so dass die Integrale in den Gleichungen (23) beide lösbar sind. Es wird:

$$\int \frac{d\,v}{X} = lg\,v^{n-1}, \; -\int \frac{d\,p}{Y} = lg\,p^{-\frac{n-1}{n}} \quad . \quad . \quad (30)$$

Hieraus folgen endlich die beiden einfachen integrierenden Faktoren zu:

$$V = v^{n-1}, \quad P = p^{-\frac{n-1}{n}} \quad . \quad . \quad . \quad (30)$$

Um P aus V zu erhalten, muss man setzen:

$$P = v^{n-1} \left(p v^{n}\right)^{-\frac{n-1}{n}}, \quad . \quad . \quad . \quad (31)$$

und die in Gleichung (10) eingeführte Funktion von p und v wird also:

$$F(\Pi) = \left(p v^{n}\right)^{-\frac{n-1}{n}} \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (32)$$

Die Wärmegleichungen, soweit sie V oder P zu einfachen integrierenden Faktoren haben, sind für vollkommene Gase:

$$d Q = \frac{A}{n-1} (v\, d p + n\, p\, d v), \quad . \quad . \quad . \quad (33)$$

$$d Q = c \left[d T + (n-1)\, T \frac{d v}{v} \right], \quad . \quad . \quad (34)$$

$$d Q = c_1 \left[d T - \frac{n-1}{n}\, T \frac{d p}{p} \right]. \quad . \quad . \quad (35)$$

Durch Multiplikation mit V oder P gehen sie über in:

$$V d Q = \frac{A}{n-1} v^{n-1} (v\, d p + n\, p\, d v) = \frac{A}{n-1} d\left(p v^{n}\right) \quad (36)$$

$$P d Q = \frac{A}{n-1} p^{-\frac{n-1}{n}} (v\, d p + n\, p\, d v) = A \frac{n}{n-1} d\left(p^{\frac{1}{n}} v\right) \quad (37)$$

$$V d Q = c\, v^{n-1} \left[d T + (n-1)\, T \frac{d v}{v} \right] = c\, d\left(T v^{n-1} \right) \quad (38)$$

$$P d Q = c_1 p^{-\frac{n-1}{n}} \left[d T - \frac{n-1}{n}\, T \frac{d p}{p} \right] = c_1 d\left(T p^{-\frac{n-1}{n}} \right) \quad (39)$$

Für überhitzte Dämpfe gelten die Gleichungen (33) bis (35) ebenfalls, und zwar (33) ohne Einschränkung, folglich auch (36) und (37). In den übrigen Gleichungen ist, wenn man der Zustandsgleichung von Hirn und Schmidt folgt, c konstant zu nehmen, während dann

$c_1 = f(p, v)$ wird. Es ist aber nicht möglich, v aus diesem Ausdrucke zu eliminieren, man kann also auch dQ nicht als Funktion von nur T und p darstellen, und damit verliert Gleichung (39) ihre Bedeutung in der hier behandelten Richtung. Nach der Theorie von Zeuner ist umgekehrt c_1 konstant, c veränderlich. Dann lässt sich dQ nicht durch T und v allein ausdrücken, und daher wird Gleichung (38) gegenstandslos.

Für gesättigte Dämpfe ist die innere Arbeit über Wasser von 0° Celsius:

$$U = \frac{1}{A}(q + x\varrho) = \frac{1}{A}\left[q + (v - \sigma)\frac{\varrho}{u}\right]. \qquad (40)$$

q, ϱ und u sind darin als Funktionen des Druckes oder der Temperatur aufzufassen. Von den beiden partiellen Derivierten von U nach p und v wird nach Gleichung (40)

$$X = \frac{\partial U}{\partial p} = \frac{1}{A}\left[\frac{dq}{dp} + (v - \sigma)\frac{d}{dp}\left(\frac{\varrho}{u}\right)\right] = f(p, v). \qquad (41)$$

Mit Gleichung (23) folgt hieraus, dass die Wärmegleichungen für die gesättigten Dämpfe keinen einfachen integrierenden Faktor besitzen, der sich durch v allein darstellen liesse.

Die andere partielle Derivierte von U wird:

$$Z = \frac{1}{A}\frac{\varrho}{u}, \quad \ldots\ldots\ldots \qquad (42)$$

und das giebt nach Gleichung (4):

$$Y = \frac{1}{A}\frac{\varrho}{u} + p = \frac{\varrho + Apu}{Au} = \frac{r}{Au}.$$

Nun besteht aber für die gesättigten Dämpfe die Beziehung:

$$Au = \frac{r}{T\frac{dp}{dT}}, \quad \ldots\ldots\ldots \qquad (43)$$

und mit dieser lässt sich Y schreiben:

$$Y = T\frac{dp}{dT} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (44)$$

Hiermit berechnet sich das in der zweiten der Gleichungen (23) vorkommende Integral:

$$-\int\frac{dp}{Y} = -\int\frac{dT}{T} = -lg\, T = lg\frac{1}{T} \quad \ldots \quad (45)$$

Schliesslich folgt P zu:

$$P = e^{lg\frac{1}{T}} = \frac{1}{T} \quad \ldots \ldots \ldots \quad (46)$$

Während man also den vom Drucke allein abhängigen integrierenden Faktor P suchte, findet man den allgemein gültigen einfachen Faktor, der dem reciproken Werte der absoluten Temperatur gleich ist. Das hängt damit zusammen, dass für die gesättigten Dämpfe keine Zustandsgleichung von der Form $F(p, v, T) = 0$ gilt, sondern dass bei ihnen ein ganz bestimmter Zusammenhang zwischen dem Drucke und der Temperatur besteht. Wäre dieser Zusammenhang durch eine einfache Funktion darstellbar, so könnte man $P = f(p)$ auch angeben. Die gewöhnlich dafür benutzte empirische Formel von Regnault ist aber nach T transcendent. Andere für diesen Zusammenhang aufgestellte empirische Formeln würden allerdings $T = f(p)$ darstellen lassen. Gleichzeitig müssten aber auch die Grössen q, ϱ, u u. s. w. durch p ausgedrückt werden. Und das würde dann auf äusserst verwickelte, gelegentlich gar nicht einmal geschlossen darstellbare Integrale führen.

Zürich, Februar 1895.