

## 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\_0063

**LOG Titel:** B. Thermodynamik.

**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)

## **B. THERMODYNAMIK.**



## V 3. ALLGEMEINE GRUNDLEGUNG DER THERMODYNAMIK.

VON  
G. H. BRYAN  
IN BANGOR.

### Inhaltsübersicht.

#### I. Der erste und zweite Hauptsatz.

1. Äquivalenz von Wärme und Arbeit.
2. Wärmeeinheiten.
3. Thermodynamik einfacher und zusammengesetzter Systeme.
4. Innere Energie.
5. Das *Carnot-Clausius'sche* Prinzip.
6. Gleiche und ungleiche Temperaturen.
7. Wirkungsgrad der Wärmemaschinen.
8. *Carnot's* Kreisprozess.
9. Absolute Temperatur.
10. Die *Carnot'sche* Funktion.
11. Die Entropie eines einfachen Systems.
12. Übertragung des Entropiebegriffes auf zusammengesetzte Systeme.
13. Die Entropie eines thermisch inhomogenen Systems. Die *Clausius'sche* Ungleichung bei irreversiblen Vorgängen.
14. Anwendungen der *Clausius'schen* Ungleichung, insbesondere auf das Universum.
15. Nutzbare Energie oder Wirkungsfähigkeit.

#### II. Allgemeine Begriffe und Methoden der Thermodynamik.

16. Thermodynamische Potentiale.
17. Stabilitätsbedingungen.
18. Wechsel der unabhängigen Variablen.
19. Folgerungen aus den Integrabilitätsbedingungen.
20. Die thermodynamischen Koeffizienten, ausgedrückt durch die thermodynamischen Potentiale.
21. Beispiel eines allgemeinen thermodynamischen Systems: Thermo-Elasticität.

#### III. Anwendung der thermodynamischen Prinzipien auf besondere Systeme.

22. Vollkommene Gase.
23. Bestimmung der absoluten Temperatur.
24. Änderungen des Aggregatzustandes, Phasenänderungen.
25. Der Tripelpunkt.
26. Gleichgewicht chemischer Systeme.
27. Thermodynamik des galvanischen Elementes.

**IV. Ableitung des zweiten Hauptsatzes aus den Prinzipien der Mechanik.**

28. Übersicht über die verschiedenen Methoden.
  29. Stationäre oder quasi-periodische Bewegungen.
  30. Monocyklische Systeme.
  31. Mechanische und statistische Bilder.
  32. Analogien zum Wärme-Gleichgewicht.
  33. Einordnung nicht-umkehrbarer Erscheinungen in die Thermodynamik.
- 

**Litteratur.**

**Lehrbücher.**

- P. Alexander*, Treatise on Thermodynamics, London 1892.
- R. E. Baynes*, Thermodynamics, Oxford 1878.
- J. Bertrand*, Thermodynamique, Paris 1887.
- E. Buckingham*, Outlines of the Theory of Thermodynamics, New York 1900.
- S. Carnot*, Réflexions sur la puissance motrice du feu et les moyens propres à la développer, Paris 1824. Deutsch von *W. Ostwald* (Ostwald's Klassiker Nr. 37), Leipzig 1892.
- R. Clausius*, Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie, Braunschweig 1864—1867.  
— Die Mechanische Wärmetheorie, Braunschweig 1876—1891, zweite Aufl. der „Abhandlungen“.
- P. Duhem*, Le Potentiel thermodynamique, Paris 1886.  
— Introduction à la mécanique chimique, Paris 1893.  
— Traité élémentaire de mécanique chimique, Paris 1897—1899.
- J. W. Gibbs*, Elementary principles in statistical mechanics, New York 1902.  
— Thermodynamische Studien. Übersetzt von *W. Ostwald*, Leipzig 1902; die unter Monographien genannten Abhandlungen zusammenfassend.
- G. Helm*, Die Lehre von der Energie, historisch-kritisch dargestellt, Leipzig 1887.  
— Grundzüge der mathematischen Chemie, Leipzig 1894.  
— Die Energetik, Leipzig 1898.
- G. A. Hirn*, Théorie mécanique de la chaleur. 3. Édit. Paris 1875/6.
- G. Kirchhoff*, Vorlesungen über die Theorie der Wärme, Leipzig 1894.
- G. Lippmann*, Cours de Thermodynamique, Paris 1889.
- E. Mach*, Die Prinzipien der Wärmelehre, Leipzig 1896.
- R. Mayer*, Die Mechanik der Wärme in gesammelten Schriften, Stuttgart 1863, 3. Aufl. von *J. Weyrauch*, Stuttgart 1893.
- J. C. Maxwell*, Theory of Heat, London 1883.
- C. Neumann*, Theorie der Wärme, Leipzig 1875.
- W. Nernst*, Theoretische Chemie, Stuttgart 1893. 2. Aufl. Stuttgart 1898.
- J. Parker*, Elementary Thermodynamics, Cambridge 1892.  
— Thermodynamics treated with Elementary Mathematics, London 1894.
- M. Planck*, Das Prinzip der Erhaltung der Energie, Leipzig 1887.  
— Grundriss der allgemeinen Thermochemie, Breslau 1893.  
— Vorlesungen über Thermodynamik, Leipzig 1897.
- T. Preston*, Theory of Heat, London 1894.
- H. Poincaré*, Thermodynamique, Paris 1892. Deutsch von *W. Jäger* und *E. Grumlich*, Berlin 1893.
- P. G. Tait*, Sketch of Thermodynamics, Edinburgh 1877.

- J. J. Thomson*, Applications of Dynamics to Physics and Chemistry, London 1888,  
deutsche Übersetzung Leipzig 1890.
- J. Tyndall*, Heat a Mode of Motion, London 1863, deutsch von *A. v. Helmholtz*  
und *Cl. Wiedemann*. 4. Aufl. Braunschweig 1894.
- W. Voigt*, Compendium der theoretischen Physik, 1, Leipzig 1895.
- F. Wald*, Die Energie und ihre Entwertung, Leipzig 1889.
- B. Weinstein*, Thermodynamik und Kinetik der Körper, Braunschweig 1901.
- G. Zeuner*, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie, Leipzig 1859.  
— Technische Thermodynamik, vierte Aufl. der Grundzüge, Leipzig 1900.

#### Monographien.

- J. S. Ames*, L'Équivalent mécanique de la chaleur. Rapports Congrès de Physique, Paris 1900.
- G. H. Bryan*, Report on Thermodynamics. Report British Association (Cardiff), London 1891.
- E. Clapeyron*, Mémoire sur la puissance motrice de la chaleur. J. école polyt. Tome 14, Cahier 23, Paris 1834, deutsch von *R. Mewes*, Berlin 1893.
- P. Duhem*, Traité thermodynamique de la Viscosité, du Frottement et des faux Équilibres chimiques, Paris 1896.
- Commentaire aux principes de la Thermodynamique. J. de math. (4) 8 (1892), p. 269; 9 (1893), p. 293; 10 (1894), p. 207.
- J. W. Gibbs*, Equilibrium of heterogeneous substances, Connecticut Ac. Trans. 3, New Haven 1876 und 1878, p. 188, 343. Ins Französ. übersetzt von *H. Le Chatelier*, Paris 1899.
- Graphical methods in the thermodynamics of fluids. Connecticut Ac. Trans. 2, New Haven 1873, p. 309.
- A method of geometrical representation of the thermodynamic properties of substances by means of surfaces. Connecticut Ac. Trans. 2, 1873, p. 382.
- H. v. Helmholtz*, Über die Erhaltung der Kraft, Berlin 1847. Ostwald's Klassiker Nr. 1, Leipzig 1889. Wiss. Abhandlungen, Leipzig 1882, 1, p. 12.
- Statik der monocyclischen Systeme. J. f. Math. 97 (1884). Wiss. Abhandlungen 3, p. 119, 179.
- Lord Kelvin (W. Thomson)*, Dynamical Theory of Heat, Edinburgh Trans. 1851. Mathem. and Phys. Papers 1, p. 174.
- E. F. J. Love*, Thermodynamics of the Voltaic Cell. Report Austral. Ass., Sydney 1898.
- O. Reynolds*, The Bakerian Lecture on the Mechanical Equivalent of Heat, London Trans. 190 A (1897). Collected Papers, Cambridge 1901, 2, p. 601.

#### Bezeichnungen.

Vorbemerkung. Volumen, Entropie und thermodynamische Potentiale sind, für jeden Teil eines homogenen Stoffes berechnet, der Masse dieses Teiles proportional; dagegen sind Druck und Temperatur von der Abgrenzung der Masse unabhängig. Als Zeichen für die erstgenannten Begriffe werden wir gewöhnlich grosse Buchstaben benutzen, um anzudeuten, dass sie sich auf den ganzen Körper, kleine Buchstaben, um anzudeuten, dass sie sich auf die Masseneinheit des Körpers beziehen. Bei den thermodynamischen Potentialen wird diese Unterscheidung in den Indices vorgenommen werden, z. B.  $\mathfrak{F}_P$ ,  $\mathfrak{F}_v$ .

Die folgende Übersicht giebt die in diesem Artikel und die von anderen Autoren benutzten Bezeichnungen. Die beigefügten Formeln beziehen sich hauptsächlich auf „einfache thermodynamische Systeme“.

Name	Zeichen	Andere Bezeichnungen	Formeln
Volumen . . . . .	$V$ $v$		
Dichte . . . . .	$\varrho$		$\varrho = \frac{1}{v}$
Druck . . . . .	$p$		
Absolute Temperatur	$T$ <sup>1)</sup>	$\theta, t$ <sup>2)</sup>	
Wärmezuwachs . . . .	$dQ$ <sup>1)</sup> $dq'$	$dH$	
Entropie . . . . .	$S$ <sup>1)</sup> $s$	$\eta$ <sup>2)</sup> , $\varphi$ <sup>3)</sup>	$dS = dQ/T$
Äussere Arbeit . . . .	$dW$ $dw$		z. B. $dW = pdV$
Energie (innere Arbeit) . . . . .	$U$ <sup>1)</sup> $u$	$\varepsilon$ <sup>2)</sup> , $E$ <sup>3)</sup>	$dU = dQ - pdV$
Nutzbare Energie (Arbeitsfähigkeit, Wirkungsfähigkeit). . . . .	$A$		
Thermodynamische Potentiale . . . . .	$\mathfrak{F}_V$ $\mathfrak{F}_v$ $\mathfrak{F}_P$ $\mathfrak{F}_p$ $\mathfrak{F}_S$ $\mathfrak{F}_s$	$\psi$ <sup>2)</sup> , $F$ <sup>4)</sup> <sup>5)</sup> , $-H$ <sup>6)</sup> $\xi$ <sup>2)</sup> , $\Phi$ <sup>4)</sup> , $-H'$ <sup>6)</sup> $\chi$ <sup>2)</sup>	$\mathfrak{F}_V = U - TS$ $\mathfrak{F}_P = U - TS + pV$ $\mathfrak{F}_S = U + pV$
Allgemeine Zustandskoordinaten . . . . .	$x_1, x_2, \dots$		
Zugehörige Kraftkomponenten . . . .	$X_1, X_2, \dots$		$dW = \sum X dx$
Differentialquotient von $y$ nach $x$ bei festgehaltenem $z$	$\left(\frac{dy}{dx}\right)_z$	$\frac{dy}{dx}$	
Spezifische Wärme oder Wärmekapazität (allgemein).	$\Gamma$ $\gamma$		
Spezifische Wärme bei konst. Volumen	$\gamma_v$	$c$ <sup>1)</sup> , $k$ , $c_v$	$\gamma_v = \left(\frac{dq}{dT}\right)_v$
Spezifische Wärme bei konst. Druck	$\gamma_p$	$c'$ <sup>1)</sup> $N$ <sup>3)</sup> , $K$ , $c_p$	$\gamma_p = \left(\frac{dq}{dT}\right)_p$

Name	Zeichen	Andere Bezeichnungen	Formeln
Verhältnis der spezifischen Wärmen	$\kappa$	$k^1), \gamma$	$\kappa = \frac{\gamma_p}{\gamma_v}$
Latente Wärme der Volumänderung bei konst. Temperatur . . . . .	$v$	$M^3)c_\theta$	$\begin{cases} l_v = \left(\frac{dq}{dv}\right)_T \\ dq = \gamma_v dT + l_v dv \end{cases}$
Latente Wärme der Druckänderung bei konst. Temperatur . . . . .	$l_p$	$\gamma_\theta$	$\begin{cases} l_p = \left(\frac{dq}{dp}\right)_T \\ dq = \gamma_p dT + l_p dp \end{cases}$
Kubischer Ausdehnungskoeffizient bei konst. Druck	$\alpha_p$		$\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dT}\right)_p$
Kubischer Ausdehnungskoeffizient bei konst. Entropie	$\alpha_s$		$\alpha_s = \frac{1}{v} \left(\frac{dv}{dT}\right)_s$
Elastizitätsmodul bei konst. Temperatur	$e_T$		$e_T = -v \left(\frac{dp}{dv}\right)_T$
Elastizitätsmodul bei konst. Entropie . . .	$e_s$		$e_s = -v \left(\frac{dp}{dv}\right)_s$
Mechanisches Wärmeäquivalent oder spezifische Wärme des Wassers . . . . .	$J$	$1/A^1), E^4)$	
In der Masseneinheit der Mischung zweier Phasen befindet sich in der höheren Phase die Masse . . . . .	$x$	$m_1$	
In der niederen Phase die Masse . . . . .	$1 - x$	$m_2$	
Spezifisches Volumen für die höhere und niedere Phase	$v', v''$		$v = x v' + (1-x) v''$

Name	Zeichen	Andere Bezeichnungen	Formeln
Spezifische Wärme im Sättigungszustande für die höhere und niedere Phase . . . . .	$\gamma', \gamma''$	$c_1, c_2^{(1)}, h_1, h_2^{(1)}$	$\begin{cases} \gamma' = \left(\frac{dq'}{dT}\right)_{\varphi=0}, \\ \gamma'' = \left(\frac{dq''}{dT}\right)_{\varphi=0} \end{cases}$ wo $\varphi(p, T) = 0$ die Gleichung der Sättigungskurve
Latente Wärme des Überganges aus der höheren in die niedere Phase . . .	$\lambda$	$r^{(1)}$	$\lambda = \left(\frac{dq}{dx}\right)_T$
Die Massen der Komponenten eines chemischen Gemisches . . . . .		$m_a, m_b, \dots m_k$	
Ihre Potentiale . . . . .	$\mu_a, \mu_b, \dots \mu_k^{(2)}$		$dU = TdS - pdV + \sum \mu dm$

Bedeutung der Ziffern in den mittleren Rubriken:

- 1) *Clausius* und die meisten deutschen Schriftsteller. 2) *Gibbs* und die Amerikaner. 3) *Thomson, Tait* und andere englische Forscher. 4) *Duhem* und andere Franzosen. 5) *Helmholtz*. 6) *Massieu*.

## I. Der erste und zweite Hauptsatz.

**1. Äquivalenz von Arbeit und Wärme.** In der theoretischen Dynamik ist es üblich, die Begriffe Kraft und Arbeit an die Spitze zu stellen. Die lebendige Kraft oder die kinetische Energie des Systems kann dann als diejenige Arbeitsmenge definiert werden, die das System in Folge seiner Bewegung zu verrichten im Stande ist, und als Ausdruck der lebendigen Kraft ergiebt sich von da aus der Wert  $\sum \left(\frac{1}{2} mv^2\right)$ . Sind die im System wirksamen Kräfte „konserватив“, d. h. lassen sie sich in bekannter Weise aus dem Begriffe der potentiellen Energie ableiten, so bleibt die Summe der potentiellen und kinetischen Energie dauernd ungeändert. Dies ist der *Satz der*

*lebendigen Kraft*, ein Ausfluss des allgemeinen *Gesetzes von der Erhaltung der Energie*.

In Wirklichkeit, unter irdischen Verhältnissen, sind aber die Kräfte, auf die es ankommt, keineswegs konservativ. Man denke an die Reibung rauer Körper gegeneinander, die Zusammenstöße unvollkommen elastischer Körper, die Bewegung zäher Flüssigkeiten, den Luftwiderstand, an schnelle Verdichtungen von Gasen, an Explosionswirkungen und so fort. Alle diese Vorgänge können die Gesamtenergie der sichtbaren Bewegungen eines Systems abändern, d. h. denjenigen Energiebetrag, den wir in der Form von kinetischer oder potentieller Energie wahrnehmen. In vielen derartigen Fällen lässt sich aber nachweisen, dass in dem Maasse, wie Energie verloren geht, Wärme entsteht. Man wird so zu der Vermutung geführt, dass die verlorene Energie in Wärme verwandelt wird, *dass Wärme eine Erscheinungsform der Energie ist*.

Bis zum Ende des 18. Jahrhunderts hielt man die Wärme im allgemeinen für einen Stoff, den man Feuerstoff, Phlogiston, calorisches Fluidum nannte, wenngleich sich Ansätze zu einer kinetischen Theorie der Wärme, in der die Wärme als Molekularbewegung aufgefasst wurde, bereits in den Schriften von *Hooke*<sup>1)</sup>, *Descartes*<sup>2)</sup>, *Locke*<sup>3)</sup> u. a. finden. Im Jahre 1798 beschrieb Graf *Rumford*<sup>4)</sup> seine in München angestellten Beobachtungen über die beim Kanonenbohren entstehende Wärme. Da die Bohrspäne gleiche Temperatur und gleiche spezifische Wärme besaßen wie das Metall, aus denen das Kanonenrohr gebohrt wurde, so schloss er, dass die Wärme nicht von den Bohrspänen herkam und kein Stoff sein könne; er kam so zu der Ansicht, dass Wärme nichts anderes wie Bewegung sei. Ungefähr gleichzeitig erzeugte *Davy*<sup>5)</sup> Wärme, indem er zwei Eisstücke aufeinander rieb und sie zum Schmelzen brachte, trotzdem die spezifische Wärme des Wassers grösser ist wie die des Eises. Die neue Auffassung drang aber so wenig durch, dass z. B. *J. Fourier* in seiner *Théorie de la chaleur* (1822) an der stofflichen Vorstellung der Wärme festhielt.

1) *Hooke*, Micrographia, London 1665, p. 12.

2) *Cartesius*, Principia philosophiae, Amsterdam 1656; hier ist (IV. p. 157) die im Text genannte Auffassung der Wärme ausgesprochen und (II p. 37, 41, III, p. 65) das Prinzip von der Erhaltung der Energie aufgestellt.

3) *Locke*, A Collection of several pieces never before printed, London 1720, p. 224.

4) *Rumford*, London Phil. Trans. 1798, p. 80—202. Kleine Schriften II<sup>2</sup>, p. 353—388.

5) *Davy*, Collected works 2, p. 5, London 1839.

Die ersten zahlenmässigen Bestimmungen des Verhältnisses zwischen verlorner Arbeit und erzeugter Wärme<sup>6)</sup> verdankt man *Robert Mayer*<sup>7)</sup> in Heilbronn (Mai 1842) und *James Prescott Joule*<sup>8)</sup> in Manchester (August 1843 und die folgenden Jahre). *Mayer* ging von den seiner Zeit vorliegenden Werten der spezifischen Wärmen der Luft bei konstantem Druck und konstantem Volumen aus und errechnete das fragliche Verhältnis, während *Joule* darauf zielende direkte Messungen unternahm. Z. B. setzte *Joule* das in einem geschlossenen Gefäß enthaltene Wasser durch ein rotierendes Schaufelrad in Bewegung, das seinerseits durch ein herabfallendes Gewicht getrieben wurde. Dadurch konnte er die Arbeitsmenge bestimmen, die zu einer gegebenen Temperaturerhöhung des Wassers erforderlich ist. *Joule* hat noch eine ganze Reihe anderer Bestimmungen jenes Verhältnisses ausgeführt (aus der bei der Kompression von Gasen erzeugten Wärme, aus der Wärmewirkung elektrischer Ströme etc.).

Die Resultate, die auf verschiedenen Wegen von *Mayer*, *Joule* und späteren Forschern<sup>9)</sup> erhalten wurden, stimmen unter sich so gut überein, wie man es mit Rücksicht auf die Beobachtungsfehler nur erwarten kann. Sie führen zu dem ersten Hauptsatz der Thermodynamik, dessen weltumspannende Bedeutung von seinem Entdecker, *Robert Mayer*, bereits voll gewürdigt wurde. Dieser Satz lautet: *Wenn Arbeit in Wärme oder umgekehrt Wärme in Arbeit übergeführt wird, ist die dabei gewonnene oder verlorene Wärmemenge proportional der dabei verlorenen oder gewonnenen Arbeitsmenge.*

**2. Wärmeeinheiten.** So wie Newton's Bewegungsgesetze ein zahlenmässiges Kraftmaass festlegen, so liefert der erste Hauptsatz der Thermodynamik ein Wärmemaass. *Die dynamische Wärmeeinheit ist diejenige Wärmemenge, die der Arbeitseinheit äquivalent ist*<sup>10)</sup>. Im C-G-S-System ist daher die dynamische Wärmeeinheit das *Erg*.

Bei Experimentaluntersuchungen ist es oft bequemer, als Wärmeeinheit die *Calorie* zu benutzen (kleine Calorie, Grammcalorie), d. i. diejenige Wärmemenge, die die Temperatur von 1 gr Wasser von 0°

6) Mit teilweisem Erfolg wurde diese Frage auch von *Séguin* (*Études sur l'influence des chemins de fer...*, Paris 1839) und *Colding* (*Forhandlinger Skand. Naturforsk*, Stockholm 1851, p. 76) behandelt.

7) Bemerkungen über die Kräfte der unbelebten Natur, Ann. Chem. Pharm. 42 (1842), p. 233 = Ges. Werke. 3. Aufl., Stuttgart 1893, p. 23.

8) Phil. Mag. (3) 23 (1843), p. 442.

9) z. B. *G. A. Hirn*, Recherches sur l'équivalent mécanique de la chaleur, Colmar 1858, 1, p. 58; *Edlund*, Ann. Phys. Chem. 126 (1865), p. 539.

10) Von *Rankine* eingeführt, London Trans. 144 (1854), p. 115; Misc. scient. papers, London 1881, art. 20, p. 340.

auf  $1^{\circ}$  C. oder, wie man sie heutzutage aus experimentellen Gründen zu definieren vorzieht<sup>11)</sup>, von  $14\frac{1}{2}^{\circ}$  auf  $15\frac{1}{2}^{\circ}$  steigert<sup>12)</sup>). Die grosse Calorie (Kilogrammcalorie) ist diejenige Wärmemenge, durch die 1 kg Wasser von  $0^{\circ}$  auf  $1^{\circ}$  C. erwärmt wird; sie ist gleich 1000 kleinen Calorien.

Das sog. *mechanische Wärmeäquivalent* ist die Zahl der Arbeitseinheiten, die in Wärme umgesetzt werden müssen, um eine Wärmeeinheit zu erzeugen. Sein Wert hängt von den Einheiten ab, die man zur Messung von Arbeit und Wärme benutzen will. Die gewöhnliche Bezeichnung ist *J*. Aus den Messungen von *Joule*, *Hirn* und anderen ergiebt sich  $J = 426$ , wenn die Wärme in grossen Calorien, die Arbeit in Kilogrammmetern gemessen wird, bez.  $J = 4,18 \cdot 10^7$ , wenn die Wärme in kleinen Calorien, die Arbeit aber in Erg gemessen wird<sup>13)</sup>.

Bei theoretischen Untersuchungen scheint es indessen angemessener, die Wärme selbst in Arbeitseinheiten zu messen. So soll es durchgehends in diesem Artikel geschehen, wenn nicht das Gegenteil hervorgehoben wird. *Das mechanische Wärmeäquivalent wird dann gleich 1*; gleichzeitig nehmen die thermodynamischen Gleichungen eine einfachere und symmetrischere Form an.

Man beachte, dass von diesem Standpunkt aus die Messungen des Wärmeäquivalentes eine andere Bedeutung gewinnen. Versteht man nämlich unter der spezifischen Wärme eines Stoffes die Wärmemenge, die die Temperatur der Masseneinheit des Stoffes um  $1^{\circ}$  steigert und misst man diese Wärmemenge ebenfalls in Arbeitseinheiten, so erkennt man, dass die *Mayer-Joule'sche Maasszahl*, welche eine Calorie in Erg ausdrückt, *gleich der spezifischen Wärme des Wassers wird*.

11) Vgl. *Warburg*, Bericht über die Wärmeeinheit. D. Naturf. u. Ä.-Versammlung in München 1899.

12) In einer durchaus konsequenten Behandlung der Thermodynamik wird der Begriff der Temperatur erst auf Grund des zweiten Hauptsatzes eingeführt. Die vorherige Benutzung der Calorie setzt eine von den Beobachtungen hergenommene Kenntnis des Temperaturbegriffes voraus.

Zuweilen wird die Calorie etwas unbestimmt als diejenige Wärmemenge erklärt, die ein Gramm Wasser um  $1^{\circ}$  erwärmt, ohne Angabe der Anfangstemperatur. Es ist aber die Wärmemenge, die Wasser von  $20^{\circ}$  auf  $21^{\circ}$  erwärmt, nicht genau dieselbe, wie die normale Calorie, durch die das Wasser von  $0^{\circ}$  auf  $1^{\circ}$  erwärmt wird. So definiert ist daher die Calorie keine absolute Wärmeeinheit, sondern variiert etwas mit der Temperatur, ähnlich wie die technische Krafteinheit (kg) wegen der Schwereverteilung auf der Erdoberfläche variiert.

13) Die einschlägigen experimentellen Arbeiten sind zusammengestellt in *J. S. Ames*, L'équivalent mécanique de la chaleur, Rapports Congrès de physique, Paris 1900. Die genaueren Resultate liegen zwischen  $4,171 \cdot 10^7$  und  $4,190 \cdot 10^7$ .

### 3. Thermodynamik einfacher und zusammengesetzter Systeme.

Auf den ersten Hauptsatz gründet sich die Wissenschaft der Thermodynamik. Sie befasst sich allgemein mit den Änderungen, die in einem Körper oder einem System von Körpern Platz greifen, wenn demselben Wärmeenergie zugeführt oder entzogen wird.

Als *einfaches thermodynamisches System* definieren wir ein System, dessen Zustand vollständig durch Angabe einer Variablen bestimmt ist, solange ihm keine Wärme zugeführt oder entzogen wird. Ein homogenes Gas oder eine homogene Flüssigkeit bildet das bekannteste Beispiel eines solchen Systems. Wenn man eine Gasmenge zusammen drückt oder sich ausdehnen lässt, ohne dass sie Wärme gewinnt oder verliert, so hängt der Druck allein von der augenblicklichen Grösse des Volumens ab; wir können daher ein Gas bezeichnen als ein *System von einem mechanischen Freiheitsgrade*. Das Volumen spielt dabei im Sinne der allgemeinen Mechanik die Rolle der Lagenkoordinate des Systems. Wenn indessen ein Gas in einem geschlossenen Gefäss erwärmt oder abgekühlt wird, so ändert sich sein Druck, ohne dass sich das Volumen ändert. Insofern sind zwei Variable erforderlich, um den Zustand des Gases zu definieren. Wir können provisorisch als diese zwei Variablen bei einer beliebigen homogenen (tropfbaren oder gasförmigen) Flüssigkeit den Druck  $p$  und je nach Bedürfnis entweder das Gesamtvolumen  $V$  oder das Volumen der Masseneinheit  $v$  wählen. Wenn das Volumen  $V$  zunimmt um  $dV$ , so leistet die Flüssigkeit nach aussen die Arbeit  $dW = pdV$ . Insofern ist  $p$  im Sinne der allgemeinen Mechanik die Kraftkoordinate, die zu der Lagenkoordinate  $V$  gehört.

Unter einem *zusammengesetzten thermodynamischen System* werden wir ein System verstehen, welches mehr als einen mechanischen Freiheitsgrad besitzt; die Anzahl der mechanischen Freiheitsgrade wird dabei gemessen durch die Anzahl der Variablen, die erforderlich sind, um den Zustand des Systems für den Fall festzulegen, dass dem System keine Wärme zugeführt oder entzogen wird. Diese Variablen können die mechanischen Koordinaten des Systems heissen.

Sätze, welche allgemein für eine Flüssigkeit ohne Bezugnahme auf ihre etwaigen besonderen Eigenschaften bewiesen sind, dürfen ohne weiteres auf jedes einfache System, in dem  $V$  und  $p$  die Lagen- und Kraftkoordinate bedeuten, übertragen werden; sie sind auch anwendbar auf solche Zustandsänderungen zusammengesetzter Systeme, bei denen nur eine der mechanischen Koordinaten variabel ist.

In der Thermodynamik werden als einzige Energieformen Wärmeenergie und mechanische potentielle Energie in Betracht gezogen,

während von der kinetischen Energie im allgemeinen abgesehen wird. Es bedeutet dieses, dass alle Änderungen der mechanischen Koordinaten als hinreichend langsam vorausgesetzt werden. Soll dagegen ein Fall untersucht werden, wo Wärme oder Arbeit in kinetische Energie oder umgekehrt diese in jene umgesetzt wird, so reicht die Thermodynamik nicht aus, sondern muss durch die Prinzipien der gewöhnlichen Dynamik ergänzt werden.

**4. Innere Energie.** In der Dynamik lernt man, dass die Energie eines Körpers, an dem eine Kraft eine Arbeit leistet, um den Betrag der geleisteten Arbeit wächst. Da nun Wärme und Arbeit gleichartig sind, so muss auch eine Erwärmung des Körpers seine Energie steigern und es muss, wenn der Körper bei der Erwärmung keine Arbeit verrichtet, die Zunahme der Energie gleich der in mechanischen Einheiten gemessenen Wärmemenge sein. Die Gesamtenergie, die ein Körper enthält, heisst seine *innere Energie*<sup>14)</sup>.

Die innere Energie einer Gasmasse wird z. B. vermehrt, wenn man das Gas komprimiert oder wenn man es in einem geschlossenen Gefäß erwärmt; dieselbe wird vermindert, wenn man das Gas sich ausdehnen oder sich abkühlen lässt. Jede Änderung der inneren Energie des Gases ist von einer Änderung seines Zustandes begleitet: es ändert sich entweder Druck oder Volumen oder beide gleichzeitig.

Wir sprechen daher das folgende Axiom aus, welches von vielen Schriftstellern<sup>15)</sup> als die grundsätzliche Fassung des ersten Hauptsatzes angesehen wird: *Die innere Energie eines jeden materiellen Körpers oder materiellen Systems, welches entweder nach aussen hin abgeschlossen ist, also keinen äusseren Einwirkungen unterliegt, oder dessen Begrenzung mechanischen und thermischen Einflüssen (Oberflächendrucken und Wärmezuführen) seitens der unmittelbaren Umgebung ausgesetzt ist, hängt nur von dem augenblicklichen Zustande des Systems ab: wenn das System eine Reihe von Zustandsänderungen erfährt und schliesslich zu seinem Anfangszustande zurückkehrt, kehrt auch die innere Energie zu ihrem ursprünglichen Betrage zurück.*

Wenn das System aus zwei Teilen besteht, deren innere Energie

---

14) Dies ist Lord Kelvin's „mechanische Energie“ (vgl. On the dynamical theory of heat, Edinburgh Trans. 20. März 1851, p. 475; Phil. Mag. 4 (1852) § 20; Papers 1, p. 186, 222) oder mit Umkehrung des Vorzeichens Kirchhoff's „Wirkungsfunktion“ (Ann. Phys. Chem. 103 (1858), p. 177 oder Zeuner's „innere Wärme“ (Grundzüge), oder C. Neumann's „Postulat“ (Die elektr. Kräfte 1, Leipzig 1873). Die jetzt gebräuchliche Bezeichnung „innere Energie“ röhrt von Clausius her, Abhd. zur mechan. Wärmeth. 1, p. 280 (Braunschweig 1864).

15) Vgl. z. B. Buckingham, Outlines of Thermodynamics, p. 58.

bezw.  $U_1$  und  $U_2$  heisst, so ist die innere Energie des ganzen Systems

$$U = U_1 + U_2,$$

falls die Teile von einander vollständig abgeschlossen sind oder falls sie nur durch Druckübertragung an der gemeinsamen Berührungsfläche aufeinander wirken. Finden dagegen Fernwirkungen zwischen den Teilen statt, so nimmt der Ausdruck für die Gesamtenergie die Form an<sup>16)</sup>

$$U = U_1 + U_2 + U_{12},$$

wo  $U_{12}$  die gegenseitige potentielle Energie ist, die den Fernwirkungen zwischen den Teilen des Systems entspricht.

*Ähnlich hängt die innere Energie des Systems, wenn dasselbe Fernwirkungen von Körpern ausserhalb desselben ausgesetzt ist, nicht nur von dem Zustand des Systems selbst, sondern auch von der relativen Lage dieser Körper zum System ab.* Im Folgenden wird das Vorhandensein solcher Fernwirkungen ausgeschlossen werden.

Es werde einem System die Wärme  $dQ$  mitgeteilt, gleichzeitig möge es die Arbeit  $dW$  verrichten; dann ist der Zuwachs der inneren Energie<sup>17)</sup> gegeben durch

$$(1) \quad dU = dQ - dW.$$

Infolge dieser Definitionsgleichung ist die innere Energie nur bis auf eine Integrationskonstante bestimmt. Der Wert der letzteren hängt

16) Vgl. C. Neumann, Leipz. Ber. 43 (1891), p. 98—103. W. Voigt, Compendium I. p. 517—520.

17) Clausius und Rankine haben versucht, die innere Energie zu zerspalten 1) in „wirkliche Wärme“, „merkliche Wärme“ oder „kinetische Energie der Molekularbewegung“ und 2) in potentielle Energie der Moleküle, herrührend von ihrer gegenseitigen Gruppierung. Vgl. Clausius, Abhandl. 1, p. 252; Rankine, London Trans. 1854, § 3 u. 5 oder Misc. scient. pap., p. 342, 345. Indem er die beiden Bestandteile  $H$  und  $J$  nennt und  $dQ = dH + dJ + dW$  setzt, bezeichnet Clausius den Term  $dJ + dW$  als Arbeit der „Disgregation“ des Körpers (Ann. Phys. Chem. 116 (1862), p. 73; Phil. Mag. (4) 24 (1862), p. 81). Diese Unterscheidung lässt sich indessen nicht streng durchführen. Von einem allgemeineren Standpunkt aus wird man sich daher begnügen, rein formal diejenigen Teile von  $dU$  zu unterscheiden, die man erhält, indem man  $dU$  durch die Differentiale der zur Festlegung des Zustandes gewählten unabhängigen Variablen ausdrückt; da diese Grössen aber keine vollständigen Differentiale sind, kann man nicht zugleich von den entsprechenden Teilen der inneren Energie selbst reden. Im übrigen unterscheidet man, je nach dem besonderen, gerade vorliegenden Problem 1) die nutzbare Energie (vgl. Nr. 15), die aber nicht allein von dem Zustande des Körpers selbst, sondern auch von der Temperatur der Umgebung abhängt; 2) die freie Energie (vgl. Nr. 16), die auch als thermodynamisches Potential bezeichnet wird.

von dem Nullpunkte der Energie ab und bleibt daher unbekannt, so lange wir keine experimentelle Kenntnis von einem Zustande haben, der keine Energie enthält. Bezeichnet  $U_A$  und  $U_B$  die innere Energie des Systems in zwei verschiedenen Zuständen  $A$  und  $B$ , so folgt:

$$(2) \quad U_B - U_A = \int_A^B dQ - \int_A^B dW.$$

Geht das System vom Zustand  $A$  zum Zustand  $B$  über und kehrt dann event. durch eine andere Reihe von Zwischenzuständen hindurch zu  $A$  zurück, so sagt man, das System habe einen *Kreisprozess* oder einen *Cyklus* ausgeführt. Bezeichnet man die Integration über einen Kreisprozess durch  $(\oint)$ , so gilt für einen solchen:

$$(3) \quad (\oint) dQ = (\oint) dW.$$

Die aufgenommene Wärme ist also beim Kreisprozess gleich der geleisteten Arbeit.

In einem einfachen System ist  $dW = pdV$ ; aus (1) folgt also

$$(4) \quad dU = dQ - pdV.$$

Unser obiges Axiom berechtigt uns zu behaupten, dass wenn auch  $dQ$  und  $dW$  selbst keine vollständigen Differentiale sind, jedenfalls  $dU = dQ - dW$  das Differential einer Funktion derjenigen unabhängigen Variablen  $x$  und  $y$  ist, durch welche wir den jeweiligen Zustand des in Rede stehenden einfachen Systems festlegen. Clausius schliesst daher, dass<sup>18)</sup>

$$(5) \quad \frac{d}{dx} \frac{dQ}{dy} - \frac{d}{dy} \frac{dQ}{dx} = \frac{d}{dx} \frac{dW}{dy} - \frac{d}{dy} \frac{dW}{dx}$$

oder, indem er  $p$  und  $V$  als Variable wählt,

$$(6) \quad \frac{d}{dp} \frac{dQ}{dV} - \frac{d}{dV} \frac{dQ}{dp} = 1.$$

Jede der vorangehenden Gleichungen (1) bis (3) kann als vollwertiger analytischer Ausdruck des ersten Hauptsatzes angesehen werden, ebenso Gl. (5) und (6) für den Fall eines einfachen Systems.

**5. Das Carnot-Clausiussche Prinzip.** Während eine jede Arbeitsmenge (etwa durch Reibung) in Wärme verwandelt werden kann, ist es im allgemeinen unmöglich, die so erzeugte gesamte Wärmemenge

18) Die hier vorkommenden Quotienten zusammengehöriger Zuwächse  $dQ$  und  $dx$  etc. sind nicht partielle Differentialquotienten im gewöhnlichen Sinne, da  $Q$  und  $W$  nicht Funktionen von  $x$  und  $y$  im gewöhnlichen Sinne sind; trotzdem haben jene Quotienten für jeden Zustand  $x, y$  einen bestimmten Sinn und sind bestimmte Funktionen von  $x$  und  $y$ .

rückwärts in Arbeit umzusetzen; man nennt daher den erstgenannten Vorgang *irreversibel, nicht umkehrbar*. Als Beispiel kann die gewöhnliche Dampfmaschine dienen, wo ein Teil der durch Verbrennen der Kohle erzeugten Wärme durch den auspuffenden Dampf fortgeführt wird, oder bei einer Kondensationsmaschine im Kühler verloren geht; dieser Teil der Wärme wird also nicht in Arbeit verwandelt.

Das scharfe Gesetz zur Bestimmung des grössten Wärmebetrages, der in irgend einer Maschine noch in Arbeit verwandelt werden kann, beruht auf einem Prinzip, welches vom Standpunkte der stofflichen Wärmetheorie aus zuerst von *Sadi Carnot*<sup>19)</sup> im Jahre 1824 ausgesprochen und von demselben Standpunkte aus von *Clapeyron*<sup>20)</sup> im Jahre 1834 näher untersucht worden ist. Seine genaue Form und Bedeutung für die mechanische Wärmetheorie wurde durch *Clausius*<sup>21)</sup> in Deutschland in einer Arbeit vom Jahre 1850 und durch *W. Thomson* (Lord Kelvin)<sup>22)</sup> in England in einer Arbeit vom Jahre 1851 klar gestellt.

Das so entdeckte Prinzip ist der *zweite Hauptsatz der Thermodynamik* (auch *Carnot*'sches Prinzip, *Clausius*'sches Prinzip etc. genannt). Er ist virtuell in dem folgenden Axiom<sup>23)</sup> enthalten: *Es kann nie Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren<sup>24)</sup> Körper übergehen, wenn nicht gleichzeitig eine andere damit zusammenhängende Änderung eintritt.*

Dieses Axiom führt sofort zur Definition des Begriffes

## 6. Gleiche und ungleiche Temperaturen.

Von zwei Massenelementen sagt man<sup>25)</sup>, das eine habe eine *höhere* oder *niedrigere*

19) Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les moyens propres à la développer, Paris 1824. Insbesondere p. 38: „La puissance motrice de la chaleur est indépendante des agens mis en oeuvre pour la réaliser; sa quantité est fixée uniquement par les températures des corps, entre lesquels se fait en dernier résultat le transport du calorique.“

20) J. éc. polyt. 14 (1834), cah. 23.

21) Ann. Phys. Chemie 79 (1850), p. 500; Phil. Mag. (4) 2 (1851), p. 102; Abhandl. I, p. 16.

22) Edinb. Proc. 1851; Phil. Mag. (4) 4 (1852), p. 13; Math. Phys. Papers 1, p. 174.

23) R. Clausius, Ann. Phys. Chem. 93 (1854), p. 488; Phil. Mag. (4) 12, p. 81; Abhdg. 1, p. 134. W. Thomson (s. vorige Anm.) sagt: „It is impossible by means of unanimate material agency to derive effect from any portion of matter by cooling it below the temperature of the coldest of the surrounding objects.“

24) Es empfiehlt sich, wenigstens äusserlich das Wort Temperatur bei der Fassung dieses Axioms zu vermeiden, da es erst durch den zweiten Hauptsatz möglich wird, den Begriff Temperatur zu definieren.

25) Lord Kelvin, Edinb. Trans. 21<sup>1</sup> (1854), p. 125, oder Math. Phys. Papers 1, p. 235.

## 6. Gleiche u. ungleiche Temperaturen. 7. Wirkungsgrad d. Wärmemaschinen. 85

Temperatur wie das andere, das eine sei *wärmer* oder *kälter* wie das andere, je nachdem Wärme vom einen zum anderen oder vom anderen zum einen überzugehen strebt. Findet kein Wärmeübergang statt, trotzdem die Massenelemente in solche gegenseitige Lage gebracht sind, dass ein Wärmeübergang möglich wäre, so sagt man: die Elemente haben *gleiche Temperatur*, sie sind *gleich warm*.

Wir schliessen noch auf die folgenden Eigenschaften der Temperatur: Wenn *A* eine höhere Temperatur hat wie *B*, und *B* eine höhere wie *C*, so hat *A* eine höhere Temperatur wie *C*. Es kann nämlich Wärme von *A* nach *B* und von *B* nach *C*, also auch von *A* durch *B* nach *C* übergehen, was unmöglich ist, wenn nicht *A* höher temperiert ist wie *C*. Geht man zum Grenzfall über, so erkennt man, dass, wenn *A* und *B* einerseits, *B* und *C* andererseits dieselbe Temperatur haben, auch *A* und *C* gleiche Temperatur besitzen. Die Bedingung des Wärmegleichgewichtes zwischen drei Massenelementen lautet also:

$$T_A = T_B = T_C;$$

hier bedeutet  $T_A$ ,  $T_B$ ,  $T_C$  eine Grösse, die nur von dem physikalischen Zustand des Elementes *A*, *B*, *C* abhängt und die seine Temperatur genannt wird.

Es folgt also: Jedes Massenelement besitzt eine gewisse qualitative<sup>26)</sup> Eigenschaft, Temperatur genannt, welche nur von seinem eigenen physikalischen Zustande abhängt und unabhängig ist von den Zuständen anderer Massen.

Wenn alle Massenelemente eines Körpers im Wärmegleichgewicht mit einander stehen, so folgt dass sie alle dieselbe Temperatur haben. Diese Temperatur heisst auch die Temperatur des Körpers und man sagt von dem Körper, dass er *gleichmässige Temperatur* habe oder dass er *thermisch homogen* sei.

Als weitere Folgerung aus dem Clausius'schen Axiom ergiebt sich noch, dass der Übergang der Wärme von einem wärmeren zu einem kälteren Körper durch Leitung oder Strahlung irreversibel ist.

**7. Wirkungsgrad der Wärmemaschinen.** Es handelt sich jetzt um die Frage, unter welchen Bedingungen Wärme in Arbeit umgesetzt werden kann.

Man nehme einen Stoff, den *Arbeitsstoff* und dehne ihn durch Wärme aus. Die dabei geleistete Arbeit ist  $\int pdV$ , wo *p* den Druck, *V* das Volumen des Stoffes bedeutet. Soll dieser Stoff fortgesetzt

26) Wegen der quantitativen Definition der Temperatur vgl. Nr. 9.

Arbeit leisten, so muss er fortgesetzt in seinen Anfangszustand zurückgebracht werden, er muss also einen Kreisprozess ausführen. Soll ferner die bei der Ausdehnung geleistete Arbeit bei der Zusammendrückung nicht vollständig verbraucht werden, so muss der Arbeitsstoff abgekühlt werden. Fortgesetzte Arbeitsleistung verlangt also Wärmeaufnahme von einem warmen Körper, der *Quelle*, und Wärmeabgabe an einen kälteren Körper, den *Kühler*, deren Temperaturen als unveränderlich vorausgesetzt werden. Zusammenfassend werden beide als *Wärmereservoir* bezeichnet. Es kann zunächst vorausgesetzt werden, dass der Arbeitsstoff, während er mit der Quelle oder dem Kühler im Wärmeaustausch sich befindet, gleiche Temperatur mit diesen hat. Unter *Wirkungsgrad* versteht man nun das Verhältnis der erzeugten Arbeitsmenge zu der aus der Quelle entnommenen Wärmemenge. Nennt man die letztere  $Q_1$  und die an den Kühler abgegebene Wärmemenge  $Q_2$ , beide gemessen in Arbeitseinheiten, so ist die geleistete Arbeit  $Q_1 - Q_2$  und der Wirkungsgrad

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_1}.$$

Unter einer *vollkommen umkehrbaren Maschine* versteht man eine solche, die einen Kreisprozess in direkter und in umgekehrter Richtung ausführen kann, derart, dass die erzeugte Arbeit im ersten Fall gleichkommt der verbrauchten Arbeit im zweiten, dass die der Quelle entnommene Wärme im ersten Falle gleich ist der an die Quelle im zweiten Falle abgegebenen, dass endlich die an den Kühler im ersten Falle abgegebene Wärme gleich ist der vom Kühler entnommenen Wärme im zweiten Falle.

Aus dem *Clausiusschen Axiom* folgt nun: *Unter allen Wärmemaschinen, die zwischen gegebenen Temperaturen arbeiten, hat die vollkommen umkehrbare den grössten Wirkungsgrad.*

Von den beiden Wärmemaschinen  $M$  und  $N$  sei nämlich  $N$  vollkommen umkehrbar und man nehme an, dass  $M$  einen grösseren Wirkungsgrad wie  $N$  habe. Beiden Maschinen mögen Quelle und Kühler gemeinsam sein und es möge  $M$  Wärme in Arbeit,  $N$  bei dem umgekehrten Prozess diese Arbeit in Wärme verwandeln<sup>27)</sup>. Da der Wirkungsgrad von  $M$  der grössere sein sollte, so entnimmt  $M$  aus der Quelle weniger Wärme, wie  $N$  nötig haben würde, um im gleichen Sinne wie  $M$  arbeitend die gleiche Arbeit zu verrichten.

27) Dieses Beweisverfahren, nämlich durch eine nicht umkehrbare Maschine eine umkehrbare im entgegengesetzten Sinne treiben zu lassen, ist zuerst von *Carnot* (*Réflexions*, p. 20) benutzt und später von *Clausiuss* und Lord *Kelvin* übernommen worden.

Jene Wärmemenge ist daher auch kleiner wie diejenige, die  $N$  an die Quelle beim umgekehrten Prozess abgibt. Also empfängt die Quelle mehr Wärme als sie abgibt. Diese Wärme kommt aber aus dem Kühler, da im Ganzen keine Arbeit verrichtet ist. Also geht Wärme von dem kälteren Kühler zu der wärmeren Quelle ohne Arbeitsaufwand über, entgegen dem Clausius'schen Prinzip. Also kann der Wirkungsgrad von  $M$  nicht grösser sein wie der von  $N$ .

Zugleich zeigt dies, dass alle umkehrbaren Maschinen, die zwischen den gleichen Temperaturen arbeiten, den gleichen Wirkungsgrad haben.

**8. Carnot's Kreisprozess.** Derselbe wird definiert als ein vollkommen umkehrbarer Kreisprozess, in welchem ein zwischen gegebenen Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  ( $T_1 > T_2$ ) wirkender Körper Arbeit erzeugt. Der Prozess besteht aus vier Teilen:

- 1) Der Körper befindet sich auf der Anfangstemperatur  $T_2$  und wird, ohne Wärme abzugeben oder aufzunehmen, durch geeignete äussere Einwirkungen auf die Temperatur  $T_1$  gebracht.
- 2) Der Körper nimmt von der Quelle eine gewisse Wärmemenge  $Q_1$  auf, während seine Temperatur  $T_1$  festgehalten wird.
- 3) Man lässt die Temperatur des Körpers bis  $T_2$  abnehmen, ohne dass er Wärme aufnimmt oder abgibt.
- 4) Der Zustand des Körpers wird, bei festgehaltener Temperatur  $T_2$ , solange geändert, bis der Anfangszustand (d. h. gleiches Volumen etc. wie zu Anfang) erreicht ist. Dabei wird eine gewisse Wärmemenge  $Q_2$  an den Kühler abgegeben werden.

Ist der Körper ein

einfaches System (vgl. P  
Nr. 3), so kann der Kreisprozess geometrisch dargestellt werden, indem man Druck und Volumen als Koordinaten eines den jeweiligen Zustand charakterisierenden Punktes der Zeichenebene wählt.

Während des Teilprozesses 1) bewegt sich dieser Punkt auf der Linie  $AB$  (s. Fig. 1).

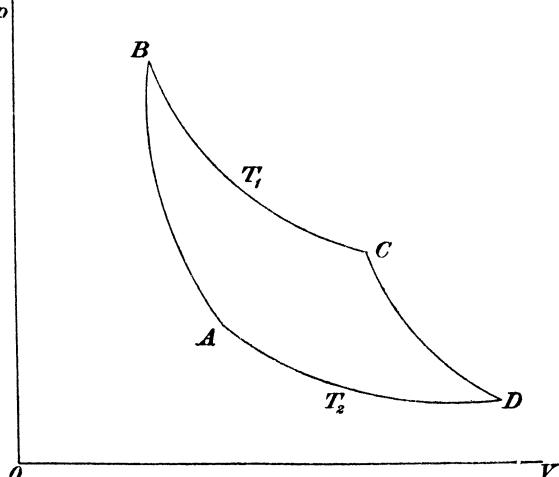


Fig. 1.

Man nennt eine Zustandsänderung, bei welcher Wärme weder aufgenommen noch abgegeben wird, eine *adiabatische Zustandsänderung*; *AB* heisst daher eine *Adiabate*. Bei dem Teilprozess 2) bewegt sich der Punkt auf *BC*. Man nennt eine Zustandsänderung bei festgehaltener Temperatur eine *isothermische Änderung*. *BC* heisst daher eine *Isotherme*. Bei 3) beschreibt der Punkt wieder eine Adiabate *CD*, bei 4) eine Isotherme *DA*, die zum Anfangspunkte *A* zurückkehrt.

Da die ganze Arbeit des Kreisprozesses gleich  $\int p dV$  ist, wird sie durch den Inhalt des krummlinigen Vierecks *ABCD* gemessen. Unser Diagramm heisst ein *Indikatordiagramm* des Kreisprozesses<sup>28)</sup>.

Bei den wirklichen Prozessen muss die Quelle beträchtlich höher wie  $T_1$  und der Kühler beträchtlich niedriger wie  $T_2$  temperiert sein, damit ein Wärmeübergang überhaupt stattfindet; dieser Übergang ist aber nicht umkehrbar. In dem Grenzfall, wo die Leitfähigkeit zwischen dem Körper und der Quelle bez. dem Kühler vollkommen ist, kann man dagegen die Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  mit den Temperaturen von Quelle und Kühler identisch annehmen. *Der Prozess wird dann vollkommen umkehrbar*.

Nach Nr. 7 war der Wirkungsgrad aller umkehrbaren Prozesse bei gleichen Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  der gleiche; es ist also  $1 - Q_2/Q_1$  eine Funktion dieser Temperaturen allein und man kann schreiben:

$$(7) \quad \frac{Q_2}{Q_1} = f(T_1, T_2).$$

Man nehme jetzt statt eines zwei Körper, welche je einen Kreisprozess zwischen den Temperaturen  $T_1, T_3$  bez.  $T_3, T_2$  ausführen, so dass Wärme von dem ersten zu dem zweiten Körper bei der Temperatur  $T_3$  übergeht. Der Wirkungsgrad dieses Doppelprozesses ist derselbe wie vorher; die Darstellung der beiden Einzelprozesse (*ABCD*\* und *ADEF*) ist in Fig. 2 gegeben;  $Q_1$  und  $Q_2$  möge wieder die der Quelle entzogene bez. an den Kühler abgegebene Wärme und  $Q_3$  diejenige Wärme sein, die vom ersten zum zweiten Körper bei der Zwischentemperatur  $T_3$  übergeht. Es gilt dann neben (7)

$$\frac{Q_3}{Q_1} = f(T_1, T_3), \quad \frac{Q_2}{Q_3} = f(T_3, T_2)$$

und daher für alle möglichen Werte von  $T_1, T_2$  und  $T_3$ :

$$f(T_1, T_2) = f(T_1, T_3) \cdot f(T_3, T_2)$$

oder

$$f(T_3, T_2) = \frac{f(T_1, T_2)}{f(T_1, T_3)}.$$

28) Das Indikatordiagramm ist von James Watt bei der Dampfmaschine eingeführt und von Clapeyron weiter ausgebildet.

Der letztgenannte Quotient ist also unabhängig von  $T_1$  und kann mit  $\varphi(T_2)/\varphi(T_3)$  bezeichnet werden. Solcherweise ergibt sich:

$$(8) \quad \frac{Q_2}{Q_3} = \frac{\varphi(T_2)}{\varphi(T_3)}, \quad \frac{Q_3}{Q_1} = \frac{\varphi(T_3)}{\varphi(T_1)}, \quad \frac{Q_1}{Q_2} = \frac{\varphi(T_1)}{\varphi(T_2)}.$$

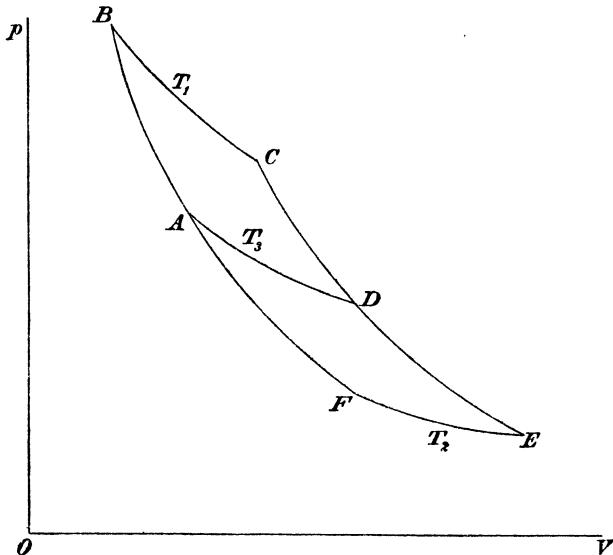


Fig. 2.

**9. Absolute Temperatur.** Bis jetzt ist von den Eigenschaften der Temperatur nur die Definition gleicher und ungleicher Temperaturen benutzt. Diese Definition ist nur eine qualitative und lässt das quantitative Maass von Temperaturunterschieden unbestimmt. Die Form der Funktion  $\varphi(T)$  hängt aber von der Wahl dieses Maasses ab. Wir können daher die Temperaturskala so einrichten, dass  $\varphi(T)$  der Temperatur  $T$  proportional wird,  $\varphi(T) = kT$ , wo  $k$  konstant ist, und dass mithin die Gleichungen (8) übergehen in

$$(9) \quad Q_1 : Q_2 : Q_3 = T_1 : T_2 : T_3.$$

Alsdann heisst  $T$  die *absolute Temperatur* und es gilt die folgende Definition: *Die absoluten Temperaturen zweier Körper verhalten sich wie die Wärmemengen, welche von den Körpern verloren oder gewonnen werden, wenn in einem vollkommen umkehrbaren Kreisprozess der eine die Rolle der Quelle, der andere die des Kühlers spielt*<sup>29).</sup>

Die Einheit der absoluten Temperatur ist hierdurch noch nicht festgelegt. Als solche wird gewöhnlich die *Einheit der Celsiusskala*

29) Diese Definition röhrt von Lord Kelvin her; vgl. die Arbeit „On thermo-electric currents“, Edinb. Trans. 21 (1854), p. 125; Math. Phys. Papers 1, p. 235.

gewählt, indem der Unterschied der absoluten Temperaturen am Gefrierpunkte und Siedepunkte des Wassers gleich 100 gesetzt wird. Da aus den Beobachtungen folgt, dass sich die absoluten Temperaturen des Gefrier- und Siedepunktes etwa wie 273 zu 373 verhalten, so sind sie auf Grund der genannten Festsetzung selbst annähernd gleich 273 bez. 373 zu setzen. In diesem Sinne sagt man in den Lehrbüchern der Experimentalphysik gewöhnlich, dass die Temperatur des absoluten Nullpunktes gleich  $-273^{\circ}$  C. sei.

**10. Die Carnot'sche Funktion  $\mu$**  ist dadurch definiert, dass man den Wirkungsgrad einer umkehrbaren Maschine, die zwischen den unendlich benachbarten Temperaturen  $T$  und  $T - \delta T$  arbeitet, gleich  $\mu \delta T$  setzt. Sie wird daher gleich dem Verhältnis  $\varphi'(T)/\varphi(T)$  (s. Gl. (8)) oder gleich  $1/T$ , wenn  $T$  absolut gemessen wird<sup>30)</sup>. Der hierbei benutzte Grenzfall eines Carnot'schen Kreisprozesses zwischen unendlich benachbarten Temperaturen möge ein *Carnot'scher Elementarprozess* heissen.

In den älteren Schriften von *Carnot*, *Clapeyron*, *Thomson*, *Tait* und *Rankine* wird die folgende Berechnungsweise der *Carnot'schen*

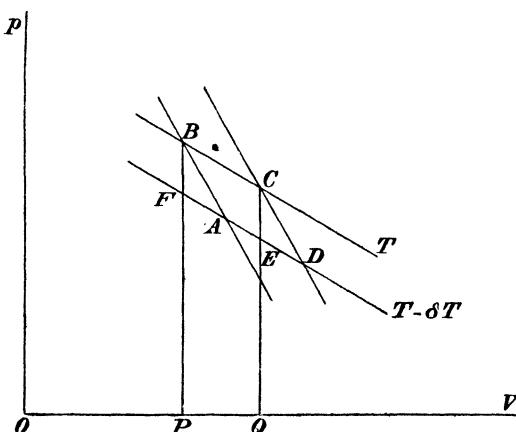


Fig. 3.

Funktion benutzt. Man betrachtet einen *Carnot'schen* Elementarprozess, dessen Indikatordiagramm *ABCD* ein unendlich kleines Parallelogramm wird. Die Seiten *BC*, *DA* desselben entsprechen den Temperaturen  $T$  und  $T - \delta T$ ; die der Quelle entnommene Wärme heisse  $\delta Q$  und man definiere eine Grösse  $l$ , („latente Wärme der Volumänderung“, vgl. „Bezeichnungen“ pag. 75)

dadurch, dass man die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um das Volumen des Arbeitsstoffes bei festgehaltener Temperatur  $T$  um  $\delta V$

30) Im Anschluss hieran hat Lord Kelvin 1848 eine absolute Temperaturskala vorgeschlagen, bei welcher  $\mu = 1$  genommen wird. Die Temperaturen dieser Skala sind die Logarithmen der Temperaturen der jetzt gebräuchlichen Skala. (Vgl. Cambridge Phil. Proc. 1 (1848), p. 66; Phil. Mag. 33 (1848), p. 313; Math. Phys. Papers 1, p. 100).

## 16. Die Carnot'sche Funktion. 11. Die Entropie eines einfachen Systems. 91

zu vermehren,  $l_v \delta V$  nennt. Dann wird die bei dem ganzen Kreisprozess verrichtete Arbeit (vgl. Fig. 3) gleich

$$\text{Fläche } ABCD = \text{Fläche } BCEF = FB \cdot PQ.$$

Es ist aber  $FB = (\partial p / \partial T) \delta T$ , wo  $V$  bei der Bildung von  $(\partial p / \partial T)$  festgehalten wird, und  $PQ = \delta Q / l_v$ ; also wird die genannte Arbeit

$$\frac{\partial p}{\partial T} \delta T \frac{\delta Q}{l_v}$$

oder mit Rücksicht auf die Definition von  $\mu$  auch gleich:

$$\mu \delta T \delta Q.$$

Durch Gleichsetzen der beiden vorangehenden Ausdrücke folgt<sup>31)</sup>

$$(10) \quad \frac{\partial p}{\partial T} = \mu l_v.$$

Nach dem zweiten Hauptsatz ist  $\mu$  eine Funktion von  $T$  allein. Wird die Temperaturskala wieder so gewählt, dass  $\mu = 1/T$  ist, so schreibt sich die vorstehende Gleichung:

$$(10') \quad \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{l_v}{T} \quad \text{oder} \quad \frac{\partial p}{\partial \log T} = l_v.$$

Dies Resultat werden wir später aus einer allgemeineren analytischen Betrachtung wiederfinden.

**11. Die Entropie eines einfachen Systems.** Durch den zweiten Hauptsatz wird eine neue thermodynamische Grösse eingeführt, welche die *Entropie*<sup>32)</sup> heisst. Wir beschränken uns zunächst auf Flüssigkeiten oder andere einfache Systeme, deren Zustandsänderungen durch ein Indikatordiagramm dargestellt werden können. Gleichung (9) aus Nr. 9 liefert für ein System, das zwischen den absoluten Temperaturen  $T_1$  und  $T_2$  einen Carnot'schen Kreisprozess ausführt, die Beziehung

$$(11) \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0,$$

wo  $Q_2$  die bei der Temperatur  $T_2$  verlorene Wärme bedeutet und auch

31) Diese Formel röhrt von Clapeyron her (J. éc. polyt. 14 (1834) cah. 23, p. 173; Ann. Phys. Chem. 59 (1843), p. 568); sie geht in England unter dem Namen der Thomson'schen Gleichung (Edinb. Trans. R. Soc. 20 (1851), p. 270; Math. Phys. Papers 1, p. 187). Schreibt man  $C$  (Carnot'sche Funktion) statt  $\mu$ , bezeichnet mit  $M$  die in Calorien gemessene Wärmemenge  $l_v$  und nennt  $J$  das mechanische Wärmeäquivalent, so lautet sie  $\frac{dp}{dt} = J \cdot C \cdot M$ . Die Buchstaben rechter Hand sind die Initialien von James Clerk Maxwell, der daher  $\frac{dp}{dt}$  als Schriftsteller-namen benutzte.

32) Vgl. Clausius, Ann. Phys. Chem. 125 (1865), p. 390. Die Entropie ist identisch mit Rankine's „thermodynamischer Funktion“; Clausius benutzte früher dafür das Wort „Äquivalenzwert“.

aufgefasst werden kann als eine negative Wärmemenge —  $Q_2$ , welche bei der Temperatur  $T_2$  gewonnen wird. Diese Gleichung kann auf einen beliebigen umkehrbaren Kreisprozess übertragen werden, wenn

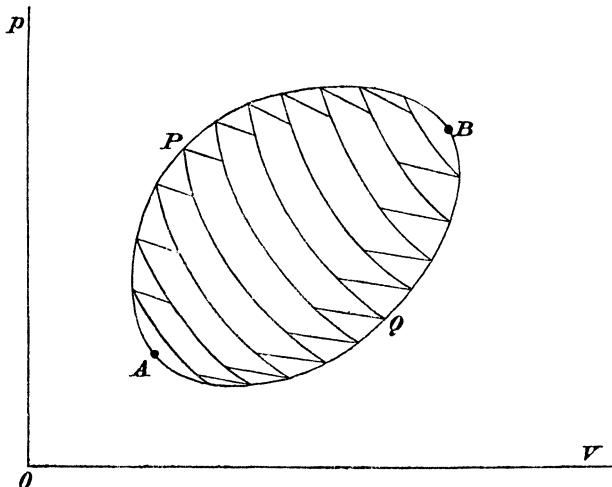


Fig. 4.

man denselben als Grenze eines Netzwerkes von *solchen Carnot'schen* Prozessen ansieht, bei welchen die in jedem Prozess aufgenommene und abgegebene Wärmemenge unendlich klein ist (vgl. Fig. 4; die das Indikatordiagramm durchsetzenden Linien bedeuten Adiabaten, die kürzeren Verbindungslinien Bögen von Isothermen). Bezeichnet allgemein  $dQ$  die (positive oder negative) Wärmemenge, die bei der Temperatur  $T$  aufgenommen wird, so gilt

$$(12) \quad \left( \int \right) \frac{dQ}{T} = 0.$$

Es sei  $A$  der Anfangszustand ( $p_1, V_1$ ) und  $B$  der Endzustand ( $p_2, V_2$ ) des Systems. Der Übergang von  $A$  nach  $B$  kann entweder auf dem Wege  $APB$  oder auf dem Wege  $AQB$  erfolgen. Nach (12) muss der Wert des Integrals

$$\int_A^B \frac{dQ}{T}$$

derselbe sein für die beiden Wege  $APB$  und  $AQB$ . Dieses Integral hängt also nur von den Koordinaten der Punkte  $A$  und  $B$ , d. h. von Anfangs- und Endzustand ab, und wir können schreiben:

$$(13) \quad \int_A^B \frac{dQ}{T} = f(p_2, V_2) - f(p_1, V_1) = S_B - S_A.$$

$S$  bedeutet eine nur von dem augenblicklichen Zustand des Körpers abhängige Grösse und  $S_A$ ,  $S_B$  ihre Werte in den Zuständen  $A$  und  $B$ . Wird die Zustandsänderung unendlich klein, so ergibt sich

$$(14) \quad \frac{dQ}{T} = dS.$$

$S$  heisst die *Entropie* des Systems. Ihre Definition ist in der Aussage enthalten: *Wenn ein System eine Wärmemenge  $dQ$  bei der absoluten Temperatur  $T$  in einem umkehrbaren Prozesse aufnimmt, so wächst die Entropie um den Betrag  $dQ/T$ .*

Diese Überlegung gilt auch in dem Falle, wo das betrachtete System Wärme von Körpern erhält, deren Temperatur von seiner eigenen verschieden ist, vorausgesetzt, dass man unter  $T$  die beim Wärmeaustausch  $dQ$  im System selbst, nicht die in den umgebenden Körpern statthabende Temperatur versteht. Denn für das System selbst macht es keinen Unterschied, ob man sich die umgebenden Körper durch Körper von der Temperatur des Systems  $T$  ersetzt und von diesen die Wärmemenge  $dQ$  hergenommen denkt. Bei dieser Auffassung wird die ganze Folge von Zustandsänderungen, die z. B. durch Fig. 4 dargestellt wird, völlig umkehrbar<sup>33)</sup>.

Die Entropie enthält ebenso wie die innere Energie eine unbestimmte Integrationskonstante; um sie festzulegen, müsste man irgend einen bestimmten Zustand  $A$  des Systems als „Entropie-Nullpunkt“ definieren.

**12. Übertragung des Entropiebegriffes auf zusammengesetzte Systeme.** Um die Definition der Entropie auf ein thermodynamisches System von gleichförmiger Temperatur mit einer beliebigen Anzahl von Freiheitsgraden auszudehnen, muss gezeigt werden, dass für ein solches System ( $\mathcal{J}$ )  $dQ/T$  für jeden Kreisprozess verschwindet, gleichviel wie die verschiedenen Koordinaten des Systems während des Prozesses variiert werden. Ein allgemeiner Beweis hierfür lässt sich folgendermassen führen:

Ein beliebiges System  $M$  mache einen beliebigen umkehrbaren Kreisprozess  $K$  durch; es seien  $dQ$  die dem System nach einander zugeführten Wärmemengen,  $T$  seine Temperatur. Um dem System die Wärmemenge  $dQ$  zuzuführen, benutzen wir einen Hilfskörper (etwa

33) Man hat hierin ein Beispiel dafür, was gelegentlich als *bedingt irreversibler* Prozess bezeichnet ist, worunter man einen Prozess versteht, der durch Abänderung der Umstände *ausserhalb* des betrachteten Systems zu einem umkehrbaren gemacht werden kann. Im Gegensatz dazu bezeichnet man als *wesentlich irreversibel* einen Prozess, bei welchem *nichtumkehrbare* Veränderungen *innerhalb* des betrachteten Systems stattfinden.

eine Gasmasse), der einen *Carnot'schen* Prozess durchläuft; für diesen Prozess sei das System  $M$  das eine Wärmereservoir und diene als zweites Reservoir irgend ein hinreichend grosser Körper  $M_0$  von der konstanten Temperatur  $T_0$ . Letzterer ist für alle die unendlich vielen Hilfsprozesse derselbe; er ist gleichsam die Quelle, aus der alle für den Prozess  $K$  erforderlichen Wärmemengen geschöpft werden. Um nun dem System  $M$  die Wärmemenge  $dQ$  zuzuführen, hat man der Quelle  $M_0$  die Menge  $dQ_0$  zu entnehmen, wobei nach Gl. (11)

$$dQ_0 = T_0 \frac{dQ}{T}.$$

Im ganzen ist also aus  $M_0$  die Wärmemenge

$$T_0 \left( \int \right) \frac{dQ}{T}$$

verschwunden.

Wäre dieselbe positiv, so müsste ein entsprechender Arbeitsbetrag aus dieser Wärme gewonnen sein, was (da alle Körper in den Anfangszustand zurückgekehrt sind) dem *Clausius'schen* Grundsatz widerspricht. Also wird für jeden Kreisprozess im allgemeinen:

$$\left( \int \right) \frac{dQ}{T} \leq 0.$$

Denken wir uns aber den als reversibel vorausgesetzten Kreisprozess  $K$  in der umgekehrten Folge durchlaufen, so würde die vorstehende Gleichung nunmehr ergeben

$$\left( \int \right) \frac{dQ}{T} \geq 0.$$

Für einen umkehrbaren Prozess gilt daher notwendig:

$$(15) \quad \left( \int \right) \frac{dQ}{T} = 0.$$

Auf diesem Satz, der damit ganz allgemein (z. B. auch für elastische Körper, chemische Systeme etc.) bewiesen ist, beruht die allgemeine Definition der Entropie:

Sind  $A$  und  $B$  zwei Zustände des Systems, welche durch eine umkehrbare Folge von Zustandsänderungen verbunden werden können, so wird die Entropiedifferenz in den Zuständen  $A$  und  $B$  definiert durch den Wert des bestimmten Integrals

$$(16) \quad S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T},$$

berechnet für einen umkehrbaren Übergang von  $A$  nach  $B$ . Dagegen ist die Entropie für den einzelnen Zustand  $A$  nur bis auf eine Integrations-

*konstante C festgelegt<sup>34)</sup> und durch das unbestimmte Integral gegeben:*

$$(17) \quad S_A = \int_A \frac{dQ}{T} + C.$$

Für einen isothermischen Kreisprozess nimmt Gl. (15) die Form an ( $\int dQ = 0$ ).

Offenbar muss, wenn eine bestimmte Zustandsänderung in einem homogenen Stoffe von gleichmässiger Temperatur hervorgebracht werden soll, die hierzu erforderliche Wärmemenge verdoppelt werden, wenn die Masse die doppelte ist. Die Entropie eines Körpers in einem bestimmten Zustande ist also (ebenso wie die Energie) seiner Masse proportional.

Die *Gesamtentropie S* eines Systems von gleichtemperierte Massen  $m_1, m_2, \dots$  setzt sich daher aus den Entropien  $s_1, s_2, \dots$  der Masseneinheiten der fraglichen Stoffe derart zusammen, dass

$$S = m_1 s_1 + m_2 s_2 + \dots \quad \text{oder} \quad S = \sum m s.$$

**13. Die Entropie eines thermisch inhomogenen Systems. Die Clausius'sche Ungleichung bei irreversibeln Vorgängen.** Wenn sich die verschiedenen Teile eines Systems auf verschiedenen Temperaturen befinden, wird man die Gesamtentropie dadurch bestimmen, dass man das System in Bestandteile zerlegt, die klein genug sind, um als gleichförmig temperiert angesehen werden zu können und dass man die Entropie jedes Bestandteiles mittels eines Hilfskörpers wie in der vorigen Nr. definiert. Die Differenz der Gesamtentropie in zwei verschiedenen Zuständen A und B ist alsdann gegeben durch

$$(18) \quad S_B - S_A = \sum_A \int_A^B \frac{dQ}{T},$$

wo sich die Summation auf die verschiedenen Bestandteile des Systems erstreckt und wo zunächst jeder Bestandteil für sich auf umkehrbarem Wege aus dem Zustande A in den Zustand B überzuführen ist. Ein gegenseitiger Wärmeaustausch zwischen den Teilen des Systems braucht bei dieser gedachten Überführung nicht zugelassen zu werden.

Will man dagegen bei der Überführung von A nach B thermische Wechselwirkungen zwischen den Teilen des Systems nicht ausschliessen, so müssen bei der Berechnung der Gesamtentropie die durch solche

34) Sind die Integrationskonstanten für irgend welche  $n$  Stoffe bestimmt, so sind sie auch für jedwede aus jenen Stoffen gebildete Mischung oder Verbindung völlig bekannt, wie unmittelbar aus den Gleichgewichtsbedingungen der Nr. 26 folgt. Vgl. hierzu C. Neumann, Anm. 16.

Wärmeaustausche hervorgebrachten Entropieänderungen in Rechnung gesetzt werden. Es bestehe z. B. das System aus den beiden Teilen  $M_1$ ,  $M_2$  von den Temperaturen  $T_1$ ,  $T_2$  und es seien  $dQ_{01}$ ,  $dQ_{02}$  diejenigen Wärmemengen, welche sie von ausserhalb aufnehmen. Um auch die Wärmestrahlung zu berücksichtigen, denke man sich in üblicher Weise die Wärmemenge  $dQ_{21}$  von  $M_2$  nach  $M_1$  und gleichzeitig die Wärmemenge  $dQ_{12}$  von  $M_1$  nach  $M_2$  transportiert. Dann ist  $dQ_{01} + dQ_{21} - dQ_{12}$  die gesamte Wärmezufuhr nach  $M_1$  und  $dQ_{02} + dQ_{12} - dQ_{21}$  die nach  $M_2$ . Der Zuwachs der Entropie beträgt daher im ganzen

$$dS = \frac{dQ_{01} + dQ_{21} - dQ_{12}}{T_1} + \frac{dQ_{02} + dQ_{12} - dQ_{21}}{T_2}.$$

Wollte man dagegen nur die Wärmezufuhr von ausserhalb berücksichtigen, so erhielte man

$$dS_0 = \frac{dQ_{01}}{T_1} + \frac{dQ_{02}}{T_2}.$$

Der Unterschied beträgt

$$\begin{aligned} dS - dS_0 &= (dQ_{21} - dQ_{12}) \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \\ &= (dQ_{12} - dQ_{21}) \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \end{aligned}$$

Hierin bedeutet  $dQ_{21} - dQ_{12}$  den Wärmereingewinn von  $M_1$  bei der Strahlung; derselbe ist positiv, falls  $T_1 < T_2$ , da Wärme niemals von einem wärmeren zu einem kälteren Körper übergeht. Deshalb sind auch die Produkte in der vorstehenden Gleichung positiv und  $dS > dS_0$ . Die gesamte Entropieänderung ergibt sich auch bei dieser Betrachtung gleich der Summe der Entropieänderungen der Teile<sup>35)</sup>, wird aber nicht mehr gemessen durch

$$\frac{dQ_{01}}{T_1} + \frac{dQ_{02}}{T_2}.$$

Wenn sich die beiden Zustände  $A$  und  $B$  des Systems, deren Entropien miteinander verglichen werden sollen, nur dadurch von einander unterscheiden, dass eine Wärmemenge  $dQ_i$  im Zustande  $A$  sich in einem Teile des Systems befand, dessen Temperatur  $T_1$  ist, während sie sich im Zustande  $B$ , sei es durch Leitung oder Strahlung

35) Im Gegensatz hierzu gibt C. Neumann an, dass nur bei Ausschluss von Wärmestrahlungen die Gesamtentropie eines gleichförmig temperierten Systems gleich der Summe der Entropien seiner Teile ist (Leipz. Ber. 43 (1891), p. 112, 113). In Wirklichkeit aber behandelt C. Neumann nur die Frage, unter welchen Bedingungen der Zuwachs der Gesamtentropie gleich  $\frac{dQ_{01}}{T_1} + \frac{dQ_{02}}{T_2}$  ist, und zwar nur in dem besonderen Falle  $T_1 = T_2$ .

transportiert, in einem Teile vorfindet, dessen Temperatur  $T_2$  ist, wobei  $T_2 < T_1$ , so ergibt sich nach (18)

$$S_B - S_A = dQ_i \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

*Ein irreversibler Wärmetransport durch Leitung oder Strahlung zwischen den Teilen des Systems bewirkt also eine Zunahme der Entropie.*

Wenn das System andererseits einen vollständigen Kreisprozess beschreibt, so können wir die Wärmemenge  $dQ$ , die ein Element des Systems bei der Temperatur  $T$  aufnimmt, in zwei Teile teilen, einen  $dQ_i$ , welcher ihm durch Leitung oder Strahlung von anderen Elementen des Systems übermittelt wird, den anderen  $dQ_a$ , welcher von Körpern ausserhalb des betrachteten Systems herkommt.

Für den Kreisprozess gilt nun:

$$\sum \left( \int \right) \frac{dQ}{T} = \sum \left( \int \right) \frac{dQ_i}{T} + \sum \left( \int \right) \frac{dQ_a}{T}.$$

Hier ist die linke Seite Null, weil die Entropie nach Durchlaufung des Kreisprozesses dieselbe wie am Anfange ist; andererseits ist das erste Glied der rechten Seite positiv; mithin wird das zweite Glied

$$(19) \quad \sum \left( \int \right) \frac{dQ_a}{T} < 0.$$

Diese Beziehung stellt einen besonderen Fall einer Formel dar, die als *Clausius'sche Ungleichung* bekannt ist.

Wenn durch Reibung innerhalb des Systems oder durch andere Umstände eine Arbeitsmenge  $dQ'$  in Wärme von der Temperatur  $T$  verwandelt wird, so ist es am einfachsten, die Sache so aufzufassen, als ob das System nach aussen hin die Arbeit  $dQ'$  leistet und dafür eine gleichgrosse Menge an Wärmeenergie von aussen her aufnimmt. *Die Entropie des Systems ist in diesem Falle um  $dQ'/T$  angewachsen.*

Wenn das System einen Kreisprozess durchläuft, bei dem Arbeitsmengen  $dQ'$  in Wärme von der Temperatur  $T$  verwandelt, Wärmeaus tausch  $dQ_i$  im Innern des Systems stattfinden und Wärmemengen  $dQ_a$  von aussen dem System zugeführt oder nach aussen von dem System abgegeben werden, so kehrt die Entropie zu ihrem Ausgangswerte zurück; es wird daher wie oben

$$\begin{aligned} \sum \left( \int \right) \frac{dQ}{T} &= 0 = \sum \left( \int \right) \frac{dQ_i}{T} \\ &+ \sum \left( \int \right) \frac{dQ_a}{T} + \sum \left( \int \right) \frac{dQ'}{T}; \end{aligned}$$

da auf der rechten Seite das erste und letzte Integral positiv ist, gilt auch jetzt die *Clausius'sche Ungleichung*

$$\sum \left( \int \right) \frac{dQ_a}{T} < 0.$$

In den meisten Fällen (z. B. wenn ein Gas plötzlich in ein Vacuum stürzt, wenn sich zwei Gase rasch mischen, wenn ein gespannter Draht zerreißt, wenn eine Salzlösung plötzlich krystallisiert) ist der Übergang von Arbeit in Wärme nur zum Teil nicht-umkehrbar, sodass ein Teil der erzeugten Wärme dadurch wieder in Arbeit zurückverwandelt werden kann, dass man den Vorgang durch einen umkehrbaren Prozess schliesst und zu dem Anfangsstadium zurückleitet. In solchen Fällen<sup>36)</sup> kann man wie in Nr. 12 annehmen, dass das betrachtete Element des Systems die Wärme  $dQ_a$  bei der Temperatur  $T$  von einem Hülfskörper empfängt, welcher einen *Carnot'schen Kreisprozess* zwischen der jeweiligen Temperatur  $T$  des Elementes und der konstanten Temperatur  $T_0$  eines Wärmereservoirs  $M_0$  ausführt. Die gesamte Wärmemenge, welche durch diesen Hülfskörper auf das System von  $M_0$  übertragen wird, ist  $T_0 \sum \left( \int \right) dQ_a / T$ . Wäre dieses positiv, so müsste nach dem ersten Hauptsatz eine entsprechende Arbeit geleistet sein, was nach dem zweiten Hauptsatz unmöglich ist, da alle Körper in den Anfangszustand zurückgekehrt sind. Auch kann dieser Ausdruck nicht verschwinden, weil sonst gegen die Voraussetzung der Prozess reversibel wäre. Mithin gilt wieder die *Clausius'sche Ungleichung*.

Denkt man sich einen beliebigen Übergang von dem Zustande  $A$  nach dem Zustande  $B$  durch einen umkehrbaren Übergang von  $B$  nach  $A$  zu einem Kreisprozess geschlossen, so wird  $\sum \int dQ/T$ , für den letzteren Übergang berechnet, gleich der Änderung der Entropie des Systems. Man hat daher, wenn der Übergang von  $A$  nach  $B$  und daher auch der Kreisprozess im ganzen betrachtet irreversibel ist:

$$(20) \quad \sum \left( \int \right) \frac{dQ_a}{T} < 0 \quad \text{und} \quad \sum_A^B \frac{dQ_a}{T} < S_B - S_A,$$

wo  $dQ_a$  nur die von aussen her bei der Temperatur  $T$  aufgenommenen Wärmemengen bedeutet.

**14. Anwendungen der Clausius'schen Ungleichung, insbesondere auf das Universum.** a) *Nach aussen abgeschlossenes System.* Wir wenden die Ungleichung (20) auf ein System an, welches nach aussen

---

36) Einen interessanten Beweis gibt *E. Carvallo*, J. de Phys. 8 (1899), p. 161.

hin abgeschlossen ist, also auch keine Wärmemengen  $dQ_a$  von aussen empfangen kann. Sie besagt dann

$$(21) \quad S_B > S_A.$$

Das heisst: *Welcher Art auch die Vorgänge sein mögen, die im Innern eines nach aussen abgeschlossenen Systems stattfinden mögen, jedenfalls findet die Entwicklung in dem Sinne statt, das das System von Zuständen kleinerer Entropie (A) zu Zuständen grösserer Entropie (B) übergeht.*

Die Welt, als Ganzes betrachtet, ist jedenfalls ein derartiges System, welches von aussen her keine Wärme empfangen kann. Dürften wir die Welt als ein endliches System auffassen (als ein System von endlicher Gesamtmasse, endlicher Ausdehnung etc.), so wird die Übertragung unseres Satzes keine Schwierigkeit haben. Neigen wir dagegen zu der Auffassung, dass die Welt unendlich sei, so wäre zunächst die Frage zu entscheiden, ob oder unter welchen Annahmen sich die Sätze der Thermodynamik auf unendliche Systeme ausdehnen lassen. Da wir uns nicht in philosophische Spekulationen verlieren können, müssen wir diese Frage unerörtert lassen. Vielmehr wollen wie die (an sich bedenkliche) Annahme ausdrücklich als solche formulieren, dass es erlaubt sei, die Welt thermodynamisch wie ein endliches System zu behandeln.

Alsdann können wir auf Grund unserer Entropie-Ungleichung, wenn wir noch den Inhalt des ersten Hauptsatzes hinzunehmen, mit Clausius die beiden stolzen Sätze<sup>37)</sup> aussprechen:

*Die Energie der Welt ist konstant.*

*Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.*

b) *System in einer gleichförmig temperierten Umgebung.* Ist  $T_a$  die Temperatur der Umgebung und geht  $dQ_a$  von der Temperatur  $T_a$  zur Temperatur  $T$  über, so muss  $dQ_a/T_a - dQ_a/T$  stets negativ sein und kann Null nur in dem Grenzfall  $T_a = T$  werden. Daraufhin lassen sich die Ungleichungen (20) ohne Summenzeichen in der Form schreiben

$$(22) \quad \left( \int \right) \frac{dQ_a}{T_a} \leqq 0,$$

$$(23) \quad \int_{\underline{A}}^{\underline{B}} \frac{dQ_a}{T_a} \leqq S_B - S_A,$$

in der sich das Gleichheitszeichen auf umkehrbare Änderungen bezieht.

*Ist überdies  $T_a$  unabhängig von der Zeit, so kann (22) geschrieben werden*

$$(24) \quad (\int') dQ_a \leqq 0.$$

37) R. Clausius. Über den zweiten Hauptsatz. Braunschweig 1867, Abhandl. 1 p. 50.

*Leistet das System keine Arbeit nach aussen, so wird  $dQ_a$  gleich dem Zuwachs der inneren Energie  $dU$ ; Gl. (23) ergiebt dann*

$$\text{oder} \quad U_B - U_A \leqq T_a(S_B - S_A)$$

$$(25) \quad U_B - T_a S_B \leqq U_A - T_a S_A.$$

c) *Die Umgebung habe die gleichförmige, konstante Temperatur  $T_a$  und übe den gleichförmigen, konstanten Druck  $p_a$  senkrecht gegen die Begrenzung des Systems aus; dann beträgt die Arbeitsleistung nach aussen  $p_a dV$  und es wird  $dQ_a = dU - p_a dV$ ; Gl. (23) ergiebt jetzt*

$$(26) \quad U_B - T_a S_B + p_a V_B \leqq U_A - T_a S_A + p_a V_A.$$

d) *Hat das System selbst konstante gleichmässige Temperatur und konstanten gleichmässigen Druck, so kann man in (25) und (26)  $T_a$  durch  $T$  und  $p_a$  durch  $p$  ersetzen. Die dort vorkommenden Ausdrücke werden dann mit den thermodynamischen Potentialen bei gegebenem Volumen oder bei gegebenem Druck (vgl. Nr. 16) identisch und unsere Ungleichungen besagen alsdann, dass unter den angegebenen Umständen das System nur solche Übergänge von Zuständen A zu Zuständen B ausführen kann, bei denen die genannten Potentiale nicht wachsen.*

**15. Nutzbare Energie oder Wirkungsfähigkeit.** Ein Körper  $M$  befindet sich auf der absoluten Temperatur  $T$  und es sei  $T_0$  die niedrigste Temperatur, die für den Kühler einer mit dem Körper  $M$  als Quelle konstruierten Wärmemaschine in Betracht kommt. Wenn dem Körper die Wärmemenge  $dQ$  entzogen und wenn gleichzeitig dem Kühler die Wärmemenge  $dQ_0$  mitgeteilt wird, so beträgt die mechanische Arbeit, die in einem vollkommen umkehrbaren Prozess im Maximum geleistet werden kann:

$$dA = dQ - dQ_0, \quad \text{wobei} \quad \frac{dQ}{T} = \frac{dQ_0}{T_0}.$$

Hieraus folgt

$$(28) \quad dA = dQ \left(1 - \frac{T_0}{T}\right).$$

Bedeutet  $dT$  den Temperaturabfall, der durch Entziehen der Wärmemenge  $dQ$  in dem Körper  $M$  bewirkt wird, und  $\Gamma$  die Wärme Kapazität des Körpers, so wird die Gesamtarbeit, die aus dem Körper gezogen werden kann, wenn man seine Temperatur bis  $T_0$  erniedrigt:

$$A = \int_{T_0}^T \Gamma \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dT.$$

Diese Grösse heisst die *nutzbare Energie des Körpers* oder *seine Wirkungsfähigkeit*<sup>38)</sup>.

Ist der Körper kälter als seine Umgebung, so kann man die Sache so auffassen, als ob er ebenfalls ein Quantum nutzbarer Energie besitzt, welches gegeben ist durch

$$Q = \int_{T_1}^{T_0} \Gamma \left( \frac{T_1}{T} - 1 \right) dT,$$

wo  $T_1$  die für den Prozess in Betracht kommende höchste Temperatur der Umgebung und  $T < T_1$  ist. Der Prozess würde jetzt darin bestehen, dass dem Körper von aussen her Wärme zugeführt wird, bis er die Temperatur  $T_1$  angenommen hat<sup>39)</sup>.

Wenn die Wärmemenge  $dQ$  durch Leitung von der Temperatur  $T_1$  zu der Temperatur  $T_2$  übertragen wird, nimmt die mit Hilfe eines Kühlers von der Temperatur  $T_0$  verfügbar werdende Nutzarbeit um den Betrag

$$T_0 dQ \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

ab; wenn ausserdem die Arbeit  $dW$  (etwa durch Reibung) bei der Temperatur  $T$  in Wärme verwandelt wird, nimmt die nutzbare Energie ferner ab um

$$T_0 dW \frac{1}{T}$$

und nur der Rest von  $dW$  kann rückwärts in Arbeit verwandelt werden.

In allen solchen Fällen sagt man, dass die genannten Energiebeträge zerstreut worden sind. Da in Wirklichkeit Reibung und Wärmeabgabe durch Leitung nie völlig zu vermeiden sind, tritt eine Zerstreuung der nutzbaren Energie überall auf. Man spricht daher von dem *Prinzip der Energiezerstreuung* oder *Dissipation*<sup>40)</sup>.

Betrachten wir ein System von Körpern, welches sich in einem unendlichen gleichförmig temperierten Medium befindet, so können wir über die nutzbare Energie des Systems die folgenden Sätze aussprechen:

38) Lord Kelvin, Phil. Mag. 7 (1879), p. 348; Math. Phys. Papers 1, p. 456.

39) Der umgekehrte Prozess, bei dem ein Körper unter die Temperatur seiner Umgebung abgekühlt werden soll, verbraucht Nutzarbeit; man denke an die Erzeugung von künstlichem Eis in einer Eismaschine, die durch eine Dampfmaschine betrieben wird.

40) Lord Kelvin, Edinb. Proc. 3 (1852); Phil. Mag. (4) 4 (1852) p. 304 und 4) 5 (1853), p. 102; Math. Phys. Papers 1, p. 511 u. 554.

- 1) Sie hängt von der Temperatur  $T_0$  des umgebenden Mediums ab.
- 2) Sie ist, für jeden Körper einzeln berechnet, um so grösser, je mehr seine Temperatur von  $T_0$  verschieden ist.
- 3) Sie nimmt bei allen nicht umkehrbaren Prozessen ab.
- 4) Ihre Abnahme beträgt bei jedem solchen Prozesse das  $T_0$ -fache der Zunahme der Entropie.

Wenn man die Arbeit berechnet, die jeder Körper beim Abkühlen auf die Temperatur  $T_0$  der Umgebung zu leisten vermag, ergiebt sich der folgende einfache Ausdruck<sup>41)</sup> der nutzbaren Energie:

Angenommen, es werde dem Körper die Wärmemenge  $dQ$  entzogen, und es betrage dabei die Änderung des Volumens  $dV$ , die Änderung der inneren Energie  $dU$ . Die Arbeit, welche die Wärmemenge  $dQ$  zwischen den Temperaturen  $T$  und  $T_0$  leisten kann, ist  $dQ(1 - T_0/T)$  und die Arbeit, welche der Körper vermöge seiner Volumänderung leistet, ist  $-pdV$ . Daher beträgt die gesamte verfügbar werdende mechanische Arbeit

$$dA = dQ \left(1 - \frac{T_0}{T}\right) - pdV;$$

da aber

$$dU = dQ - pdV$$

war, kann man schreiben

$$dA = dU - T_0 \frac{dQ}{T} = dU - T_0 dS.$$

Die gesamte nutzbare Energie des Körpers ergiebt sich so zu

$$(29) \quad A = \int_{T_0}^T (dU - T_0 dS) = U - U_0 - T_0(S - S_0).$$

Handelt es sich um ein nach aussen hin isoliertes System ungleich erwärmer Körper von endlicher Grösse, so ist die innerhalb des Systems nutzbar zu machende Energie gleich derjenigen Arbeit, die man erhält, wenn man durch vollkommen umkehrbare Prozesse das ganze System auf eine gemeinsame Temperatur bringt<sup>42)</sup>.

Die gemeinsame Temperatur sei  $T_0$ . Das Endergebnis wird durch die Annahme nicht geändert, dass die Vorgänge zwischen den Körpern des Systems einerseits und einem Hülfskörper andererseits stattfinden, der selbst die Temperatur  $T_0$  besitzt, vorausgesetzt, dass die algebraische Summe der vom Hülfskörper aufgenommenen Wärme-

41) Einen geometrischen Beweis desselben giebt Maxwell, Theory of heat, chap. 12, 10. Aufl. (1891), p. 188.

42) Lord Kelvin, Edinb. Proc. 3 (1852), p. 139; Phil. Mag. (4) 4 (1852), p. 304 und (4) 5 (1853), p. 102; Tait, Sketch of thermodynamics, p. 124; Edinb. Proc. 1867—1868.

mengen gleich Null ist. Bedeutet  $T_r$  die Anfangstemperatur,  $\Gamma_r$  die Wärmekapazität des  $r^{\text{ten}}$  Körpers, so wird nach dem zweiten Hauptsatz die von dem  $r^{\text{ten}}$  Körper auf den Hülfskörper übertragene Wärme

$$T_0 \int_{T_0}^{T_r} \Gamma_r \frac{dT}{T};$$

da aber der Hülfskörper im ganzen keine Wärmezufuhr erhalten soll, muss sein:

$$(30) \quad \sum_{r=1}^n \int_{T_0}^{T_r} \Gamma_r \frac{dT}{T} = 0.$$

Diese Gleichung dient zur Bestimmung der Endtemperatur  $T_0$ . Ist letztere bekannt, so berechnet sich die nutzbare Energie als die während des Temperaturausgleichs freigewordene Wärmemenge zu

$$(31) \quad A = \sum_{r=1}^n \int_{T_0}^{T_r} \Gamma_r dT.$$

Ist die Wärmekapazität der Körper insbesondere unabhängig von der Temperatur, so lauten die beiden letzten Gleichungen einfach:

$$(32) \quad \log T_0 = \frac{\sum \Gamma_r \log T_r}{\sum \Gamma_r}$$

und

$$(33) \quad A = \sum \Gamma_r T_r - T_0 \sum \Gamma_r.$$

Besteht das System nur aus zwei Körpern von gleicher Wärmekapazität ( $\Gamma_1 = \Gamma_2 = \Gamma/2$ , wo  $\Gamma$  die Wärmekapazität des ganzen Systems bedeutet), so ergibt sich

$$T_0 = \sqrt{T_1 T_2}; \quad A = \frac{\Gamma}{2} (\sqrt{T_1} - \sqrt{T_2})^2.$$

Auch im allgemeinen Falle von beliebig vielen Körpern und beliebigen Wärmekapazitäten lässt sich ein ähnlich einfaches Resultat erzielen, wenn man das System in eine Anzahl von Teilen zerlegt denkt, deren Wärmekapazitäten unter sich gleich sind. Die Voraussetzung, dass die Wärmekapazitäten nicht von der Temperatur abhängen sollen, wird dabei aufrecht erhalten. Ist  $n$  die Anzahl der so unterschiedenen Teile des Systems und heissen die Anfangstemperaturen derselben  $T_1, T_2, \dots, T_n$ , so ergibt sich wegen  $\Gamma_1 = \Gamma_2 = \dots = \Gamma_n = \Gamma/n$ :

$$(34) \quad T_0 = (T_1 T_2 \dots T_n)^{1/n} = \mathbf{G}(T)$$

und

$$(35) \quad A = \frac{\Gamma}{n} (T_1 + T_2 + \dots + T_n) - \Gamma T_0 = \Gamma (\mathbf{A}(T) - \mathbf{G}(T)).$$

Hier bedeutet  $G(T)$  das geometrische,  $A(T)$  das arithmetische Mittel der Anfangstemperaturen  $T_1, \dots, T_n$ . Die nutzbare Energie eines nach aussen hin isolierten Systems erweist sich so gleich dem Produkt aus der Wärmekapazität des Systems in die Differenz aus dem arithmetischen und geometrischen Mittel der Anfangstemperaturen.

## II. Allgemeine Begriffe und Methoden der Thermodynamik.

**16. Thermodynamische Potentiale.** Der erste und zweite Haupt-  
satz kann in die Aussagen<sup>43)</sup> zusammengefasst werden, dass

$$(36) \quad dU = dQ - dW$$

und

$$(37) \quad dS = \frac{dQ}{T}$$

die vollständigen Differentiale zweier Funktionen sind, deren Werte durch den augenblicklichen Zustand des Systems bestimmt werden; diese beiden Funktionen heissen *Energie* und *Entropie* des Systems.

Wir gehen jetzt dazu über, diese Gleichungen auf die Frage nach dem Gleichgewicht eines thermisch-homogenen idealen thermodynamischen Systems von  $n$  mechanischen Freiheitsgraden anzuwenden. Der Zustand eines solchen Systems ist durch  $n$  allgemeine Koordinaten  $x_1, x_2, \dots, x_n$  und durch eine absolute Temperatur  $T$  völlig festgelegt. Nennt man  $X_1, X_2, \dots, X_n$  die allgemeinen Komponenten der Kraft nach den Koordinaten  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , so wird die bei irgend einer „Verrückung“ oder Zustandsänderung  $dx_1, dx_2, \dots, dx_n$  des Systems geleistete äussere Arbeit gleich

$$dW = X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n.$$

Aus der vorangestellten analytischen Formulierung des ersten und zweiten Hauptsatzes schliessen wir, dass

$$(38) \quad dU = TdS - X_1 dx_1 - X_2 dx_2 - \dots - X_n dx_n.$$

Nun hingen Energie und Entropie nur von dem augenblicklichen Zustand des Systems ab; sie sind also bekannt, wenn  $T, x_1, \dots, x_n$  gegeben sind. Andrerseits kann der Zustand des Systems auch durch  $S, x_1, \dots, x_n$  festgelegt werden; dann müssen sich Energie und Tem-

43) Die zweite dieser Aussagen ist mit der Behauptung gleichwertig, dass  $T$  ein „integrierender Nenner“ des Differentials  $dQ$  ist. Vgl. Zeuner, Grundzüge der mechan. Wärmeth., 2. Aufl., p. 74, wo die fragliche Eigenschaft für den reziproken Wert der Carnot'schen Funktion  $\mu$  ausgesprochen wird, der mit  $T$  identisch ist.

peratur durch eben diese Größen ausdrücken lassen. Gl. (38) entspricht dieser Wahl der unabhängigen Koordinaten und zeigt, dass

$$(39) \quad \frac{\partial U}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial U}{\partial x_1} = -X_1, \quad \dots, \quad \frac{\partial U}{\partial x_n} = -X_n,$$

wo  $U$  als Funktion der Größen  $S, x_1, \dots, x_n$  gedacht ist. Mithin sind alle thermodynamischen Eigenschaften des Systems durch die Differentialquotienten einer einzelnen Funktion  $U$  ausgedrückt. Diese Funktion  $U$  kann als das thermodynamische Potential des Systems angesehen werden, sofern als unabhängige Variable die allgemeinen Koordinaten  $x_1, \dots, x_n$  und die Entropie  $S$  benutzt werden.

Es ist unter Umständen praktischer, statt der eben benutzten andere unabhängige Variable zu Grunde zu legen; dann übernehmen andere Funktionen diejenige Rolle, die soeben  $U$  spielte. Wir bezeichnen diese Funktionen allgemein mit  $\mathfrak{F}$  und unterscheiden sie durch Indices, welche auf die Wahl der unabhängigen Koordinaten hinweisen, sodass die Energiefunktion  $U$  hiernach mit  $\mathfrak{F}_{S,x}$  zu bezeichnen wäre.

1) Die unabhängigen Variablen seien  $T$  und  $x_1, \dots, x_n$ . Wir setzen

$$(40) \quad \mathfrak{F}_{Tx} = U - TS;$$

dann wird mit Rücksicht auf (38)

$$(41) \quad \begin{aligned} d\mathfrak{F}_{Tx} &= dU - TdS - SdT \\ &= -SdT - X_1dx_1 - \dots - X_ndx_n. \end{aligned}$$

Ist also  $\mathfrak{F}_{Tx}$  durch die Größen  $T, x_1, \dots, x_n$  ausgedrückt, so folgt:

$$(42) \quad \frac{\partial \mathfrak{F}_{Tx}}{\partial T} = -S, \quad \frac{\partial \mathfrak{F}_{Tx}}{\partial x_1} = -X_1, \quad \dots, \quad \frac{\partial \mathfrak{F}_{Tx}}{\partial x_n} = -X_n.$$

2) Die unabhängigen Variablen seien die Kraftkomponenten  $X_1, \dots, X_n$  und die Temperatur. Wir definieren eine neue Funktion  $\mathfrak{F}_{Tx}$ , indem wir setzen:

$$(43) \quad \mathfrak{F}_{Tx} = \mathfrak{F}_{Tx} + X_1x_1 + \dots + X_nx_n;$$

nun wird

$$(44) \quad \begin{aligned} d\mathfrak{F}_{Tx} &= d\mathfrak{F}_{Tx} + X_1dx_1 + x_1dX_1 + \dots + X_ndx_n + x_ndX_n \\ &= -SdT + x_1dX_1 + \dots + x_ndX_n. \end{aligned}$$

Ist also  $\mathfrak{F}_{Tx}$  durch  $T, X_1, \dots, X_n$  allein ausgedrückt, so ergibt sich

$$(45) \quad \frac{\partial \mathfrak{F}_{Tx}}{\partial T} = -S, \quad \frac{\partial \mathfrak{F}_{Tx}}{\partial X_1} = +x_1, \quad \dots, \quad \frac{\partial \mathfrak{F}_{Tx}}{\partial X_n} = +x_n.$$

3) Schliesslich kann man auch  $X_1, \dots, X_n$  und  $S$  als unabhängige Variable einführen. Dann ist die geeignete Funktion  $\mathfrak{F}$  die folgende:

$$(46) \quad \mathfrak{F}_{SX} = U + X_1 x_1 + \cdots + X_n x_n.$$

Die partiellen Differentialquotienten der durch die Variablen  $S, X_1, \dots, X_n$  ausgedrückten Funktion  $\mathfrak{F}_{SX}$  lauten:

$$(47) \quad \frac{\partial \mathfrak{F}_{SX}}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial \mathfrak{F}_{SX}}{\partial X_1} = x_1, \quad \dots, \quad \frac{\partial \mathfrak{F}_{SX}}{\partial X_n} = x_n.$$

Die Grössen  $U$  und  $\mathfrak{F}$  sind genau genommen sämtlich thermodynamische Potentiale des Systems. Da indessen  $\mathfrak{F}_{Tx}$  und  $\mathfrak{F}_{Tx}$  am meisten vorkommen, werden diese insbesondere unter der Bezeichnung „thermodynamische Potentiale“ verstanden.  $\mathfrak{F}_{Tx}$  wird von Helmholtz<sup>44)</sup> als *freie Energie* bezeichnet; sie ist gleichbedeutend mit dem *inneren thermodynamischen Potential* von Duhem<sup>45)</sup> und der *mittleren Lagrange-schen Funktion* von J. J. Thomson<sup>46)</sup>.  $\mathfrak{F}_{Tx}$  ist das *totale thermodynamische Potential* von Duhem.

Von besonderer Wichtigkeit ist der Fall eines einfachen Systems (z. B. einer Flüssigkeit). Hier tritt neben  $S$  oder  $T$  als einzige zur Festlegung des Zustandes noch erforderliche Koordinate das Volumen der Flüssigkeit  $V$  auf; da die Arbeit einer Volumvermehrung  $dV$  gleich  $p dV$  ist, so wird die zugehörige Kraftkomponente gleich dem Flüssigkeitsdrucke  $p$ . Die thermodynamischen Potentiale lauten jetzt

$$\mathfrak{F}_{SV} = U, \quad \mathfrak{F}_{TV} = U - TS, \quad \mathfrak{F}_{Tp} = U - TS + pV, \quad \mathfrak{F}_{Sp} = U + pV.$$

Zur Abkürzung der etwas schwerfälligen Bezeichnung soll für diese vier Funktionen der Reihe nach geschrieben werden:

$$(48-51) \quad U, \quad \mathfrak{F}_V, \quad \mathfrak{F}_P, \quad \mathfrak{F}_S.$$

Sie liefern die Beziehungen:

$$(52-55) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial U}{\partial S} = +T, \quad \frac{\partial U}{\partial V} = -p \dots (\text{Variable } S \text{ und } V), \\ \frac{\partial \mathfrak{F}_V}{\partial T} = -S, \quad \frac{\partial \mathfrak{F}_V}{\partial V} = -p \dots (\text{, } T \text{, } V), \\ \frac{\partial \mathfrak{F}_P}{\partial T} = -S, \quad \frac{\partial \mathfrak{F}_P}{\partial p} = +V \dots (\text{, } T \text{, } p), \\ \frac{\partial \mathfrak{F}_S}{\partial S} = +T, \quad \frac{\partial \mathfrak{F}_S}{\partial p} = +V \dots (\text{, } S \text{, } p). \end{array} \right.$$

44) H. von Helmholtz, Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge, Berl. Ber. 1882<sup>1</sup>, p. 30; Wiss. Abhandlungen, Leipzig 1883, 2, p. 958.

45) P. Duhem, Traité élém. de méc. chim., Paris 1897, 1, p. 88.

46) J. J. Thomson, Applications of Dynamics, London 1888, cap. 10. Wegen des Bildungsgesetzes dieser Funktionen vgl. Encycl. 4, Artikel Stäckel: Analytische Mechanik.

Dabei kann  $\mathfrak{F}_V$  und  $\mathfrak{F}_P$  als *thermodynamisches Potential bei gegebenem Volumen bez. bei gegebenem Druck* bezeichnet werden, indem man in beiden Fällen im Gedächtnis behält, dass in der Form von  $\mathfrak{F}$  auch die Abhängigkeit von der Temperatur mit gegeben ist. *Duhem* sagt statt dessen thermodynamische Potentiale bei *konstantem Volumen* (*konstantem Druck*), weil alle Zustandsänderungen, die bei konstantem Volumen (Druck) vor sich gehen, besonders einfach durch  $\mathfrak{F}_V$  ( $\mathfrak{F}_P$ ) beschrieben werden können.

Die grundlegende gemeinsame Eigenschaft aller dieser Größen, *dass nämlich die sämtlichen physikalischen und mechanischen Koeffizienten des Körpers* (Ausdehnungskoeffizienten, Elastizitätskoeffizienten etc.) *bekannt sind, wenn eine dieser Größen als Funktion der zur Festlegung des Zustandes gewählten unabhängigen Variablen gegeben ist*, wurde zuerst von *F. Massieu*<sup>47)</sup> in den Jahren 1869—1876 ausgesprochen; dieser nannte solche Funktionen *charakteristische Funktionen*. Seine Funktionen  $H$  und  $H'$  sind in unserer Bezeichnungsweise gegeben durch  $H = -\mathfrak{F}_V$ ,  $H' = -\mathfrak{F}_P$ . *J. W. Gibbs*<sup>48)</sup> benutzt den Buchstaben  $\psi$  für  $\mathfrak{F}_V$ ,  $\xi$  für  $\mathfrak{F}_P$ ,  $\chi$  für  $\mathfrak{F}_S$ ; das Wort *Potential* gebraucht *Gibbs* bei chemischen Systemen in einem etwas anderen Sinne (vgl. Nr. 26). *M. Planck*<sup>49)</sup> u. a. führen eine Funktion  $-\mathfrak{F}_p/T$  ein, der aber nicht die Eigenschaft eines thermodynamischen Potentials im obigen Sinne zukommt.

**17. Stabilitätsbedingungen.** Die Gleichungen der vorigen Nummer können als die Bedingungen des Gleichgewichts eines thermodynamischen Systems angesehen werden; dabei kann das durch diese Bedingungen definierte Gleichgewicht, ähnlich wie in der Mechanik, *stabil*, *labil*, (*instabil*) oder *indifferent* (*neutral*) sein.

Ein Zustand  $A$  soll *stabil* genannt werden, wenn das System nicht imstande ist, von selbst aus diesem Zustande in irgend einen möglichen benachbarten Zustand  $B$  überzugehen, während es wohl von  $B$  nach  $A$  übergehen kann. Wenn der Übergang von  $A$  nach  $B$  möglich, der von  $B$  nach  $A$  unmöglich, so ist der Zustand  $A$  notwendig *labil*. Die Stabilität ist also dann gesichert, wenn der Übergang von  $A$  zu jedem benachbarten Zustande  $B$  die aus der *Clausius'schen Un-*

47) *F. Massieu*, Paris, C. R. 69 (1869), p. 858, 1057; Paris, Mém. sav. étr. 22 (1876); *J. phys.* 6 (1877), p. 216.

48) *J. W. Gibbs*, Equil. of heterog. subst., Connect. Ac. Trans. 3 (1876, 1878) p. 108—248 und p. 343—524.

49) Ann. Phys. Chem. 19 (1883), p. 359. *Gibbs* führt (s. vorige Anm.) den Gebrauch von  $-\mathfrak{F}_p/T$  und  $-\mathfrak{F}_V/T$  auf *Massieu* (Paris C. R. 69 (1869), p. 858, 1057) zurück.

gleichung in Nr. 14 gezogenen Folgerungen verletzen würde. Die Bedingung der Neutralität eines Gleichgewichts ergibt sich aus der Stabilität durch Verwandlung des Zeichens der Ungleichheit in das einer Gleichheit. Um Weitläufigkeiten zu vermeiden, wird dies bei den folgenden Kriterien nicht jedesmal hervorgehoben werden.

a) *Nach aussen abgeschlossenes System.* Die Bedingung dafür, dass ein solches System im Zustande  $A$  stabil sei, ergibt sich durch Umkehrung des Sinnes von Ungleichung (21) und lautet:

$$(56) \quad S_B \leq S_A.$$

Dies ist die erste Hälfte derjenigen Gleichgewichtsbedingungen, welche Gibbs seinen Untersuchungen<sup>50)</sup> zu Grunde legt und in der folgenden Form ausspricht: Damit bei einem nach aussen hin abgeschlossenen System ein Gleichgewichtszustand stabil sei, ist es notwendig und hinreichend, dass

I. bei allen Zustandsänderungen, bei denen die Energie des Systems ungeändert bleibt, die Entropie nicht zunehme; oder dass

II. bei allen Zustandsänderungen, bei denen die Entropie ungeändert bleibt, die Energie nicht abnehme.

In Zeichen heisst dies, dass

$$\text{entweder } (\delta S)_U \leq 0 \text{ oder } (\delta U)_S \geq 0.$$

Die zweite Hälfte des Kriteriums ist dabei eine unmittelbare Folge der ersten.

b) *Das System befindet sich in einer Umgebung von der konstanten Temperatur  $T$  und leistet keine Arbeit nach aussen.* Durch Umkehrung des Sinnes von Ungleichung (25) findet man als Stabilitätsbedingung:

$$(57) \quad U_B - TS_B \geq U_A - TS_A.$$

Dieses Kriterium findet eine häufige Anwendung in den Untersuchungen von Van der Waals (vgl. den folgenden Art.).

Es ist zu beachten, dass, während die Temperatur des Systems selbst im Gleichgewichtszustande  $A$  mit der der Umgebung  $T$  übereinstimmen muss, dies für den Nachbarzustand  $B$  nicht der Fall zu sein braucht, da ebensowohl Übergänge zu Zuständen  $B$  in Betracht gezogen werden müssen, bei denen ein Temperaturunterschied zwischen der Umgebung und dem System oder Teilen des Systems auftritt, wie isothermische Übergänge. Die rechte Seite von (57) bedeutet daher die freie Energie des Systems im Zustande  $A$ ; aber die linke Seite stimmt im allgemeinen nicht mit der freien Energie im Zustande  $B$  überein, weil die Temperatur in  $B$  nicht gleich  $T$  zu sein braucht.

---

50) J. W. Gibbs, Connect. Ac. Trans. 3 (1896), p. 109.

c) Das System befindet sich in einer Umgebung von der konstanten Temperatur  $T$  und dem konstanten Drucke  $p$ . In diesem Falle liefert die Umkehrung der Ungleichung (26) die Stabilitätsbedingung:

$$(58) \quad U_B - TS_B + pV_B \geq U_A - TS_A + pV_A;$$

$T$  und  $p$  sind zugleich Temperatur und Druck im Zustande  $A$ , aber nicht notwendigerweise im Zustande  $B$ . Die rechte Seite von (58) ist daher das thermodynamische Potential des Systems bei gegebenem Druck im Zustande  $A$ , aber die linke Seite ist nicht ein thermodynamisches Potential für den Zustand  $B$ , wenn dieser Zustand hinsichtlich Temperatur oder Druck von der Umgebung verschieden ist.

d) Einfaches homogenes System. Soll ein solches homogen bleiben und sich nicht in mehrere, ihren mechanischen oder thermischen Eigenchaften nach verschiedene Teile zerspalten, so muss jeder Teil des Stoffes im stabilen Gleichgewicht sein, wenn Temperatur und Druck der umgebenden Teile festgehalten werden. Daher findet die Bedingung des vorigen Falles z. B. Anwendung auf die Masseneinheit des Stoffes und liefert mit Rücksicht auf die p. 73 eingeführte Bezeichnungsweise:

$$(59) \quad u_B - Ts_B + pv_A \geq u_A - Ts_A + pv_A$$

oder wenn  $u_B - u_A = \delta u$ ,  $s_B - s_A = \delta s$ ,  $v_B - v_A = \delta v$  gesetzt wird:

$$(60) \quad \delta u - T\delta s + p\delta v \geq 0.$$

Diese Form der Stabilitätsbedingung ist ebenfalls von Gibbs<sup>51)</sup> benutzt und geometrisch gedeutet worden (vgl. den folgenden Art.).

Entwickelt man  $\delta u$  nach Potenzen von  $\delta s$  und  $\delta v$ , so muss die Summe der linearen Glieder in (60) verschwinden, die der quadratischen Glieder positiv definit sein. Erstere Forderung führt auf die mit (52) übereinstimmenden Gleichungen:

$$(61) \quad \frac{\partial u}{\partial s} = T, \quad \frac{\partial u}{\partial v} = -p;$$

letztere liefert die folgenden Stabilitätsbedingungen:

$$(62) \quad \frac{\partial^2 u}{\partial s^2} > 0, \quad \frac{\partial^2 u}{\partial v^2} > 0,$$

$$(63) \quad \frac{\partial^2 u}{\partial v^2} \frac{\partial^2 u}{\partial s^2} - \left( \frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} \right)^2 > 0.$$

Bedingung (63) wurde in einer Prüfung zu Cambridge vorgelegt<sup>52)</sup> in der Form:

$$\frac{\partial T}{\partial v} \frac{\partial p}{\partial s} - \frac{\partial T}{\partial s} \frac{\partial p}{\partial v} > 0.$$

51) J. W. Gibbs, Connect. Ac. Trans. 2 (1873), p. 388—392.

52) Mathematical Tripos 1880. H. H. Turner, Examples in Heat and Electricity, London 1885, p. 26, exemple 71.

Wird die linke Seite im besonderen Null, so befindet sich der Zustand an der Grenze zwischen Stabilität und Labilität.

Die Bedingungen (62) und (63) sind ferner äquivalent mit den folgenden Bedingungen:

$$(64) \quad \left(\frac{dp}{dv}\right)_T < 0, \quad \left(\frac{dp}{dv}\right)_s < 0, \quad \left(\frac{ds}{dT}\right)_p < 0, \quad \left(\frac{ds}{dT}\right)_v < 0.$$

Die ersten beiden drücken die Thatsache aus, dass die Elastizitätsmoduln bei konstanter Temperatur und Entropie positiv sind (vgl. Bezeichnungen p. 75); die letzten beiden fordern, dass die spezifischen Wärmeln für konstanten Druck und konstantes Volumen positiv seien. Die letztere Forderung bildet eine Spezialisierung des sogenannten *Helmholtz'schen Postulates*<sup>53)</sup>, welches für ein System von allgemeinem Charakter wie folgt ausgesprochen werden kann:

*Wenn ein System auf Normalkoordinaten bezogen ist, werden seine spezifischen Wärmeln positiv.*

Eingehender behandelt *Duhem*<sup>54)</sup> die thermodynamische Stabilität eines allgemeinen Systems, indem er sich auf das *Dirichlet'sche*<sup>55)</sup> Stabilitätskriterium der Dynamik stützt. Ebenso wie in dem zuletzt betrachteten Falle hängt die Stabilität von den unendlich kleinen Änderungen zweiter Ordnung der thermodynamischen Potentiale ab, falls die Variablen, die den Zustand des Systems definieren, sich um unendlich kleine Grössen erster Ordnung ändern. Die analytische Formulierung der Stabilitätsbedingungen betrifft daher die zweiten partiellen Differentialquotienten der Potentiale. Steht das System unter dem Einfluss äusserer Kräfte, die ein Potential  $\Omega$  haben, so findet *Duhem*, dass das System stabil ist gegenüber allen adiabatischen Änderungen, wenn  $U + \Omega$  ein Minimum ist, und dass es stabil ist gegenüber allen isothermischen Änderungen, wenn  $U - TS + \Omega$  ein Minimum ist. Dabei wird ein System, welches bei isothermischen Änderungen stabil ist, auch stabil bei adiabatischen Änderungen, falls es dem *Helmholtz'schen Postulate* genügt.

**18. Wechsel der unabhängigen Variablen.** Da von den drei Variablen  $p$ ,  $v$  und  $T$  irgend zwei genügen, um den Zustand einer homogenen (tropfbaren oder gasförmigen) Flüssigkeit festzulegen, so muss es für jede solche Substanz eine Gleichung von der Form

$$(65) \quad f(p, v, T) = 0$$

53) *H. von Helmholtz*, Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge, Berl. Ber. 1882, p. 30; Wiss. Abhandlgn. 2, p. 958.

54) *P. Duhem*, J. de Math. (4) 2 (1894), p. 262—285.

55) *Lejeune Dirichlet*, J. f. Math. 32 (1846), p. 85.

geben, welche jene drei Variablen mit einander verknüpft und die aus Versuchen zu bestimmen ist. Es gilt daher

$$\frac{\partial f}{\partial p} dp + \frac{\partial f}{\partial v} dv + \frac{\partial f}{\partial T} dT = 0,$$

hieraus folgt z. B. bei festgehaltenem  $T$

$$\left(\frac{dp}{dv}\right)_T = - \frac{\partial f}{\partial v} / \frac{\partial f}{\partial p}$$

und zwei entsprechende Gleichungen. Man schliesst aus ihnen, dass

$$(66) \quad \left(\frac{dp}{dv}\right)_T \cdot \left(\frac{dv}{dp}\right)_T = 1$$

und dass<sup>56)</sup>

$$(67) \quad \left(\frac{dp}{dv}\right)_T \cdot \left(\frac{dv}{dT}\right)_p \cdot \left(\frac{dT}{dp}\right)_v = -1.$$

Die der Masseneinheit zugeführte Wärme  $dq$  kann in einer der folgenden Formen geschrieben werden:

$$(68) \quad dq = \gamma_v dT + l_v dv,$$

$$(69) \quad dq = \gamma_p dT + l_p dp,$$

$$(70) \quad dq = Mdv + Ndp,$$

wo  $\gamma_v$  und  $\gamma_p$  die Wärmekapazitäten der Masseneinheit (spezifische Wärmen) bei konstantem Volumen oder konstantem Druck,  $l_v$  und  $l_p$  die latenten Wärmen der Masseneinheit bei konstanter Temperatur für eine Änderung des Volumens oder des Druckes bedeuten (vgl. hierzu den vorausgeschickten Abschnitt „Bezeichnungen“) und die Zeichen  $M$  und  $N$  gewisse Funktionen der in Gleichung (70) zu unabhängigen Variablen gewählten Grössen  $v$  und  $p$  bedeuten. Wenn man die unabhängigen Veränderlichen in einer dieser Formeln ändert, muss sich eine der anderen Formeln ergeben. So erhält man

$$\gamma_v dT + l_v dv = \gamma_v dT + l_v \left\{ \left(\frac{dv}{dT}\right)_p dT + \left(\frac{dv}{dp}\right)_T dp \right\};$$

vergleicht man dieses mit (69), so ergibt sich

$$(71) \quad l_p = l_v \left(\frac{dv}{dp}\right)_T, \quad \gamma_p = \gamma_v + l_v \left(\frac{dv}{dT}\right)_p.$$

Ähnlich erhält man:

$$(72) \quad l_v = l_p \left(\frac{dp}{dv}\right)_T, \quad \gamma_v = \gamma_p + l_p \left(\frac{dp}{dT}\right)_v.$$

Durch Elimination von  $dT$  aus (68) und (69) folgt ferner

$$(73) \quad dq = \frac{\gamma_p l_v dv - \gamma_v l_p dp}{\gamma_p - \gamma_v}$$

56) Clausius, Abhandl. 2, p. 15, Gleichung (27).

und durch Vergleichung mit (70)

$$(74) \quad M = \frac{\gamma_p l_v}{\gamma_p - \gamma_v}, \quad N = \frac{\gamma_v l_p}{\gamma_v - \gamma_p}.$$

Für eine adiabatische Zustandsänderung ( $dq = 0$ ) können die Quotienten der Differentiale von  $p$ ,  $v$  und  $T$  hiernach bestimmt werden. Führt man die Elastizitätsmoduln  $e_s$  und  $e_T$  bei konstanter Entropie und konstanter Temperatur ein, nämlich (vgl. den Abschnitt „Bezeichn.“)

$$e_s = -v \left( \frac{dp}{dv} \right)_s, \quad e_T = -v \left( \frac{dp}{dv} \right)_T,$$

so ergibt sich aus (70), (74) und (72)

$$e_s = v \frac{M}{N} = -v \frac{\gamma_p l_v}{\gamma_v l_p} = -v \frac{\gamma_p}{\gamma_v} \left( \frac{dp}{dv} \right)_T = \frac{\gamma_p}{\gamma_v} e_T$$

oder

$$(75) \quad \frac{e_s}{e_T} = \frac{\gamma_p}{\gamma_v} = \alpha.$$

In Worten heisst dieses: *Die Elastizitätsmoduln für adiabatische und isotherme Zustandsänderungen verhalten sich ebenso wie die spezifischen Wärmnen bei konstantem Druck und konstanter Temperatur.*

Für adiabatische Änderungen erhält man ferner aus ((68), (71)) bez. ((69), (72)) die folgenden Formeln:

$$(76) \quad \left( \frac{dv}{dT} \right)_s = -\frac{\gamma_v}{l_v} = -\frac{\gamma_v}{\gamma_p - \gamma_v} \left( \frac{dv}{dT} \right)_p,$$

$$(77) \quad \left( \frac{dp}{dT} \right)_s = -\frac{\gamma_p}{l_p} = -\frac{\gamma_p}{\gamma_v - \gamma_p} \left( \frac{dp}{dT} \right)_v.$$

Wenn neben Temperatur, Volumen und Druck auch Entropie und Energie  $s$  und  $u$  der Masseneinheit in Betracht gezogen werden, hat man im ganzen *fünf* Variable. Irgend zwei von ihnen können als unabhängige Variable oder als „Koordinaten des Zustandes“ betrachtet werden; die übrigen sind dann für die gleiche Substanz abhängige Variable und Funktionen jener Koordinaten. Ferner wird der partielle Differentialquotient einer Variablen nach einer anderen verschieden ausfallen, je nachdem man von den übrigen Variablen die eine oder die andere oder die dritte beim Differenzieren festgehalten hat. Bei 5 Variablen ergeben sich auf solche Weise  $5 \cdot 4 \cdot 3 = 60$  verschiedene partielle Differentialquotienten; jeder derselben ist, je nach der Wahl der unabhängigen Koordinaten, in  $\frac{5 \cdot 4}{1 \cdot 2} = 10$  verschiedenen Formen auszudrücken; im Ganzen sind  $60 \cdot 10 = 600$  Formeln erforderlich, um alle diese partiellen Differentialquotienten durch jedes Koordinatenpaar auszudrücken.

In manchen Lehrbüchern werden solche Formeln in tabellarischer Anordnung gegeben. Um Weitläufigkeiten zu vermeiden, kann man die Resultate unter die folgenden fünf Rubriken bringen:

Es seien  $x, y$  die unabhängigen,  $\alpha, \beta, \gamma$  die abhängigen Variablen. Dann hat man<sup>57)</sup>

$$(78) \quad \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{d\alpha}{dy}\right)_x} = \frac{\partial\alpha}{\partial x},$$

$$(79) \quad \left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_\beta = \frac{1}{\left(\frac{d\alpha}{d\beta}\right)_x} = \frac{\partial(\alpha, \beta)}{\partial(x, y)} = \frac{\frac{\partial\alpha}{\partial x} \frac{\partial\beta}{\partial y} - \frac{\partial\alpha}{\partial y} \frac{\partial\beta}{\partial x}}{\frac{\partial\beta}{\partial y}},$$

$$(80) \quad \left(\frac{d\alpha}{dy}\right)_x = \frac{1}{\left(\frac{d\alpha}{dx}\right)_y} = -\frac{\frac{\partial\alpha}{\partial y}}{\frac{\partial\alpha}{\partial x}};$$

$$(81) \quad \left(\frac{d\alpha}{d\beta}\right)_x = \frac{1}{\left(\frac{d\beta}{d\alpha}\right)_x} = \frac{\frac{\partial\alpha}{\partial y}}{\frac{\partial\beta}{\partial y}},$$

$$(82) \quad \left(\frac{d\alpha}{d\beta}\right)_y = \frac{1}{\left(\frac{d\beta}{d\alpha}\right)_y} = \frac{\frac{\partial(\alpha, \gamma)}{\partial(x, y)}}{\frac{\partial(\beta, \gamma)}{\partial(x, y)}} = \frac{\frac{\partial\alpha}{\partial x} \frac{\partial\gamma}{\partial y} - \frac{\partial\alpha}{\partial y} \frac{\partial\gamma}{\partial x}}{\frac{\partial\beta}{\partial x} \frac{\partial\gamma}{\partial y} - \frac{\partial\beta}{\partial y} \frac{\partial\gamma}{\partial x}}.$$

Indem man für  $x, y, \alpha, \beta, \gamma$  die Werte  $v, p, T, s, u$  in irgend einer passenden Reihenfolge einsetzt, kann jeder partielle Differentialquotient durch jedes Paar von Zustandskoordinaten ausgedrückt und kann jede thermodynamische Formel, welche die in Rede stehenden Differentialquotienten enthält, gewonnen werden.

Ähnlich liegen die Dinge bei einem System von beliebig vielen Freiheitsgraden; die partiellen Differentialquotienten lassen sich dann in der Form von Funktionaldeterminanten darstellen<sup>58)</sup>.

**19. Folgerungen aus den Integritätsbedingungen.** Die Bedingung dafür, dass  $Xdx + Ydy$  ein vollständiges Differential ist,

57) Die Gleichungen (78) bis (82) können leicht nach bekannten analytischen Methoden gefunden werden; außerdem ergeben sich die ersten vier Gleichungen auch, wenn man in der  $(x, y)$ -Ebene ein krummliniges Viereck konstruiert, das von den Kurven  $\alpha = \text{const.}$ ,  $\alpha + d\alpha = \text{const.}$ ,  $\beta = \text{const.}$ ,  $\beta + d\beta = \text{const.}$  begrenzt wird, und die verschiedenen Ausdrücke für dessen Inhalt nach Forthebung des gemeinsamen Faktors  $d\alpha d\beta$  einander gleichsetzt. Die fünfte Gleichung folgt dann durch Division zweier vorhergehender durch einander. Dies geometrische Verfahren wurde durch die Arbeiten von *Rankine* ausgebildet.

58) Vgl. z. B. *B. Weinstein*, Thermodynamik, p. 107.

lautet bekanntlich  $\partial X/\partial y = \partial Y/\partial x$ . Nach dem ersten Hauptsatz ist

$$du = dq - pdv$$

ein vollständiges Differential. Benutzt man hier die in der vorigen Nummer angegebenen drei Formen von  $dq$  (Gleichung (68) bis (70)), so ergeben sich die folgenden Identitäten:

$$(83) \quad \frac{\partial(l_v - p)}{\partial T} = \frac{\partial\gamma_v}{\partial v},$$

$$(84) \quad \frac{\partial(l_p + v)}{\partial T} = \frac{\partial\gamma_p}{\partial p},$$

$$(85) \quad \frac{\partial N}{\partial v} = \frac{\partial M}{\partial p} - 1.$$

Nach dem zweiten Hauptsatz ist andererseits

$$ds = \frac{dq}{T}$$

ein vollständiges Differential. Daher gelten auch die folgenden Beziehungen:

$$(86) \quad \frac{\partial l_v}{\partial T} - \frac{l_v}{T} = \frac{\partial\gamma_v}{\partial v},$$

$$(87) \quad \frac{\partial l_p}{\partial T} - \frac{l_p}{T} = \frac{\partial\gamma_p}{\partial p},$$

$$(88) \quad \frac{\partial N}{\partial v} - \frac{N}{T} \frac{\partial T}{\partial v} = \frac{\partial M}{\partial p} - \frac{M}{T} \frac{\partial T}{\partial p}.$$

Durch Zusammenfassung des ersten und zweiten Gleichungstripels erhält man:

$$(89) \quad \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{l_v}{T}, \quad (90) \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\frac{l_p}{T}, \quad (91) \quad N \frac{\partial T}{\partial v} - M \frac{\partial T}{\partial p} = -T,$$

sowie die weiteren Beziehungen

$$(92) \quad \left(\frac{\partial\gamma_v}{\partial v}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_v, \quad (93) \quad \left(\frac{\partial\gamma_p}{\partial p}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2}\right)_p,$$

welche bei der Bestimmung von  $\gamma_p$  und  $\gamma_v$  von Nutzen sind.

Die Gleichungen (89) und (90) gehören zu einem Satz von vier Gleichungen, welche gewöhnlich als die „vier Maxwell'schen thermodynamischen Relationen“ bezeichnet werden<sup>60)</sup>. Wir leiten dieselben bequemer mit Hilfe der thermodynamischen Potentiale ab (vgl. Nr. 16, p. 106). Dieselben mögen, wenn sie sich auf die Masseneinheit der Flüssigkeit beziehen,

$$u, \mathfrak{F}_v, \mathfrak{F}_p, \mathfrak{F}_s$$

(vgl. den Abschnitt „Bezeichn.“ am Anfange des Art.) heissen.

60) J. C. Maxwell, Theory of heat, 1. Aufl., London (1871), p. 167; 10. Aufl. (1891), p. 169.

Nun gelten die selbstverständlichen Beziehungen:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial s \partial v} = \frac{\partial^2 u}{\partial v \partial s}, \quad \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_v}{\partial T \partial v} = \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_v}{\partial v \partial T}, \text{ etc.};$$

aus ihnen ergibt sich mit Rücksicht auf die Gleichungen (52) bis (55):

$$(94) \quad \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_s = -T \left( \frac{\partial p}{\partial q} \right)_v,$$

$$(95) \quad \left( \frac{\partial q}{\partial v} \right)_T = +T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v,$$

$$(96) \quad \left( \frac{\partial q}{\partial p} \right)_T = -T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p,$$

$$(97) \quad \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_s = +T \left( \frac{\partial v}{\partial q} \right)_p.$$

Die somit gewonnenen *Maxwell'schen* Relationen sind experimentell geprüft und bestätigt. Gleichung (95) wurde zuerst von *Clapeyron* gefunden (vgl. Nr. 10); sie ist mit Gleichung (10) und (89) identisch.

Die *Maxwell'schen* Relationen führen zu den folgenden qualitativen Folgerungen, sowie zu entsprechenden quantitativen Ergebnissen:

Wenn ein Stoff adiabatisch gedehnt wird, nimmt seine Temperatur mit zunehmendem Volumen zu oder ab, je nachdem eine Wärmezufuhr bei konstantem Volumen den Druck verkleinert oder vergrößert.

Wenn ein Stoff isothermisch gedehnt wird, nimmt er mit zunehmendem Volumen Wärme auf oder gibt Wärme ab, je nachdem der Druck bei konstantem Volumen mit steigender Temperatur zu- oder abnimmt.

Wenn ein Stoff isothermisch gedrückt wird, nimmt er mit wachsendem Druck Wärme auf oder gibt sie ab, je nachdem das Volumen bei konstantem Druck mit steigender Temperatur ab- oder zunimmt.

Wenn ein Stoff adiabatisch gedrückt wird, nimmt seine Temperatur mit wachsendem Druck zu oder ab, je nachdem eine Wärmezufuhr bei konstantem Druck das Volumen vergrößert oder verkleinert.

Ein Beispiel liefert das Verhalten des Wassers unterhalb der Temperatur der grössten Dichte; wir verweisen dieserhalb auf den folgenden Artikel.

**20. Die thermodynamischen Koeffizienten, ausgedrückt durch die thermodynamischen Potentiale.** Die Gesamtheit der thermodynamischen Koeffizienten, die in den vorhergehenden Nummern vorkamen, lassen sich durch die thermodynamischen Potentiale  $\mathfrak{F}_v$  und  $\mathfrak{F}_p$  der Masseneinheit in einfacher Weise ausdrücken. Indem wir die zusammengehörigen Ausdrücke einander gegenüberstellen, sehen wir, dass zwischen ihnen eine Art Dualitätsprinzip besteht.

$\mathfrak{F}_v$ -Formeln.

Spezifische Wärme bei konstantem Volumen: (98)

$$\gamma_v = \left( \frac{\partial q}{\partial T} \right)_v = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v = -T \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_v}{\partial T^2}.$$

Spezifische Wärme bei konstantem Druck:

$$\begin{aligned}\gamma_p &= T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p \\ &= T \left\{ \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v + \frac{\partial s}{\partial v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right\} \\ &= -T \left\{ \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_v}{\partial T^2} + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_v}{\partial T \partial v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \right\}.\end{aligned}$$

Nun ist aber  $p = -\frac{\partial \mathfrak{F}_v}{\partial v}$ ; also gibt  $p = \text{const.}$ :

$$0 = \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_v}{\partial v \partial T} + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_v}{\partial v^2} \cdot \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p;$$

indem man diesen Wert von  $\partial v / \partial T$  oben einsetzt, folgt (99)

$$\gamma_p = -T \frac{\frac{\partial^2 \mathfrak{F}_v}{\partial T^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_v}{\partial v^2} - \left( \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_v}{\partial v \partial T} \right)^2}{\frac{\partial^2 \mathfrak{F}_v}{\partial v^2}},$$

mithin (100)

$$\begin{aligned}\gamma_p - \gamma_v &= T \left( \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial p \partial T} \right)^2 / \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_v}{\partial v^2} \\ &= -T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)^2 / \frac{\partial p}{\partial v}.\end{aligned}$$

Der Ausdehnungskoeffizient bei konstantem Druck

$$\alpha = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p.$$

Bei konstantem  $p$  ist

$$d \frac{\partial \mathfrak{F}_p}{\partial v} = \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial v^2} dv + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial v \partial T} dT = 0;$$

mithin wird (101)

$$\alpha = -\frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial v \partial T} / v \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial v^2}.$$

Andererseits ist (102)

$$\alpha' = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = +\frac{\partial^2 \mathfrak{F}_v}{\partial v \partial T} / \frac{\partial \mathfrak{F}_v}{\partial v}.$$

 $\mathfrak{F}_p$ -Formeln.

Spezifische Wärme bei konstantem Druck: (98')

$$\gamma_p = \left( \frac{\partial q}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_p = -T \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial T^2}.$$

Spezifische Wärme bei konstantem Volumen:

$$\begin{aligned}\gamma_v &= T \left( \frac{\partial s}{\partial T} \right)_v \\ &= T \left\{ \left( \frac{\partial s}{\partial v} \right)_p + \frac{\partial s}{\partial p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right\} \\ &= -T \left\{ \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial T^2} + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial T \partial p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \right\}.\end{aligned}$$

Nun ist aber  $v = +\frac{\partial \mathfrak{F}_p}{\partial p}$ ; also gibt  $v = \text{const.}$ :

$$0 = \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial p \partial T} + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial p^2} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v;$$

indem man diesen Wert von  $\partial p / \partial T$  oben einsetzt, folgt (99')

$$\gamma_v = -T \frac{\frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial T^2} \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial p^2} - \left( \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial p \partial T} \right)^2}{\frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial p^2}},$$

mithin (100')

$$\begin{aligned}\gamma_v - \gamma_p &= T \left( \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial p \partial T} \right)^2 / \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial p^2} \\ &= +T \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)^2 / \frac{\partial v}{\partial p}.\end{aligned}$$

Der Temperaturkoeffizient des Druckes bei konstantem Volumen

$$\alpha' = \frac{1}{p} \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v.$$

Bei konstantem  $v$  ist

$$d \frac{\partial \mathfrak{F}_p}{\partial p} = \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial p^2} dp + \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial p \partial T} dT = 0;$$

mithin wird (101')

$$\alpha' = -\frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial p \partial T} / p \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial p^2}.$$

Andererseits ist (102')

$$\alpha = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = \frac{\partial^2 \mathfrak{F}_p}{\partial p \partial T} / \frac{\partial \mathfrak{F}_p}{\partial p}.$$

Entsprechendes liesse sich für andere thermodynamische Koeffizienten durchführen; doch möge die vorstehende Liste genügen.

**21. Thermo-Elastizität.** Als Beispiel eines Systems, dessen Zustand im Gegensatz zu dem der Flüssigkeiten von mehr als einer mechanischen Koordinate abhängt, möge die *Thermodynamik des elastischen festen Körpers*<sup>61)</sup> in allgemeinen Umrissen skizziert werden; nähere Ausführungen hierzu bringt der folgende Artikel.

In der Elastizitätstheorie wird die Formänderung eines Körpers durch sechs Komponenten beschrieben, welche  $\varepsilon_x, \varepsilon_y, \varepsilon_z, \gamma_x, \gamma_y, \gamma_z$  heissen mögen und welche mit den Verrückungen  $\xi, \eta, \zeta$  des Punktes  $x, y, z$  durch Gleichungen von der Form

$$\varepsilon_x = \frac{\partial \xi}{\partial x}, \dots, \quad \gamma_x = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \eta}{\partial z} + \frac{\partial \xi}{\partial y} \right), \dots$$

zusammenhängen. Andererseits wird der Spannungszustand durch die Angabe der sechs Komponenten  $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z, \tau_x, \tau_y, \tau_z$  beschrieben, welche so gewählt sind, dass bei einer hinzukommenden Formänderung ( $d\varepsilon, d\gamma$ ) die am Körper geleistete Arbeit, pro Volumeinheit des nicht deformierten Körpers berechnet, beträgt:

$$\sigma_x d\varepsilon_x + \dots + \tau_x d\gamma_x + \dots$$

Bedeutet  $\varrho$  die Dichte im ursprünglichen, nicht-deformierten Zustande, so folgt aus den thermodynamischen Grundgesetzen als zugehörige Änderung  $du$  der inneren Energie pro Masseneinheit:

$$(103) \quad du = Tds + \frac{1}{\varrho} (\sigma_x d\varepsilon_x + \dots + \tau_x d\gamma_x + \dots).$$

Führt man daneben das thermodynamische Potential  $\mathfrak{F}_e$  bei gegebener Formänderung ein, nämlich

$$\text{so wird} \quad \mathfrak{F}_e = u - Ts,$$

$$(104) \quad d\mathfrak{F}_e = -sdT + \frac{1}{\varrho} (\sigma_x d\varepsilon_x + \dots + \tau_x d\gamma_x + \dots).$$

Hier nach bedeuten die Produkte  $\varrho u$  und  $\varrho \mathfrak{F}_e$  die in üblicher Weise definierten, auf die ursprüngliche Volumeinheit bezogenen elastischen Potentiale, ausgedrückt als Funktionen der Formänderungen einerseits, der Entropie oder der Temperatur andererseits.

Die Integrabilitätsbedingungen liefern Beziehungen<sup>62)</sup> von der Form:

$$(105) \quad \frac{1}{\varrho} \left( \frac{\partial \sigma_x}{\partial s} \right)_{\varepsilon, \gamma} = \left( \frac{\partial T}{\partial \varepsilon_x} \right)_{s, \varepsilon', \gamma}, \quad \frac{1}{\varrho} \left( \frac{\partial \sigma_x}{\partial T} \right)_{\varepsilon, \gamma} = - \left( \frac{\partial s}{\partial \varepsilon_x} \right)_{T, \varepsilon', \gamma} \text{ etc.,}$$

61) Lord Kelvin, Quart. Math. Journ. 1 (1857), p. 57.

62) Erläuterungen hierzu giebt P. G. Tait, Sketch of thermodynamics. Edinburgh 1868, p. 114.

wo die den Differentialquotienten beigefügten Indices wieder die beim Differenzieren festgehaltenen Variablen angeben und  $\varepsilon'$  im vorliegenden Falle die beiden Größen  $\varepsilon_y$  und  $\varepsilon_z$  vertritt. Die Größe  $\varrho$  wird bei der Differentiation als konstant angesehen, da sie die ursprüngliche Dichte bedeutet.

Wenn die Spannungskomponenten  $\sigma_x$ ,  $\sigma_y$ ,  $\sigma_z$ ,  $\tau_x$ ,  $\tau_y$ ,  $\tau_z$  bei den zu betrachtenden Zustandsänderungen gegeben sind, werden die alsdann zu benutzenden Potentiale erhalten, indem man von  $u$  und  $\mathfrak{F}$  den Ausdruck

$$\frac{1}{\varrho} (\sigma_x \varepsilon_x + \sigma_y \varepsilon_y + \sigma_z \varepsilon_z + \tau_x \gamma_x + \tau_y \gamma_y + \tau_z \gamma_z)$$

subtrahiert; die so erhaltenen Potentiale, welche den Bildungen  $\mathfrak{F}_{sx}$  bez.  $\mathfrak{F}_{tx}$  in der allgemeinen Theorie der Nr. 16 entsprechen, sind als Funktionen der Spannungen einerseits, der Entropie oder Temperatur andererseits aufzufassen. Dieselben mögen der Kürze halber  $\mathfrak{F}_s$  und  $\mathfrak{F}_T$  heissen.  $\mathfrak{F}_s$  ist wieder bei adiabatischem Spannungsverlauf (z. B. schnelle Schwingungen),  $\mathfrak{F}_T$  bei isothermischem (z. B. stationäre Beanspruchung) zu benutzen. Handelt es sich im besonderen um eine stationäre einfache Zugbeanspruchung parallel zur  $x$ -Axe bei konstanter Temperatur, so gilt

$$\varepsilon_x = - \frac{1}{\varrho} \left( \frac{\partial \mathfrak{F}_T}{\partial \sigma_x} \right)_T$$

und es bedeutet  $\sigma_x/\varepsilon_x$  den gewöhnlichen Elasticitätsmodul.

Weiter führt der Umstand, dass  $d\mathfrak{F}_s$  und  $d\mathfrak{F}_T$  vollständige Differentiale sind, zu den Folgerungen:

$$(106) \quad \frac{1}{\varrho} \left( \frac{\partial \varepsilon_x}{\partial s} \right)_{\sigma_x} = - \left( \frac{\partial T}{\partial \sigma_x} \right)_s, \quad \frac{1}{\varrho} \left( \frac{\partial \varepsilon_x}{\partial T} \right)_{\sigma_x} = + \left( \frac{\partial v}{\partial \sigma_x} \right)_T.$$

Diese Gleichungen können ebenso wie die Maxwell'schen Relationen in Nr. 19 gedeutet und an Hand des Experimentes<sup>63)</sup> geprüft werden. Z. B. besagt die vorletzte Gleichung, dass eine plötzliche (d. h. adiabatische) Zunahme der Spannung die Temperatur eines Drahtes erhöhen oder erniedrigen wird, je nachdem eine Wärmezufuhr bei konstanter Spannung Verkürzung oder Verlängerung des Drahtes bewirkt. Erstes ist der Fall bei Kautschuk. Wir verweisen wegen näherer Ausführungen auf den folgenden Art.

63) J. P. Joule, Lond. Trans. 149 (1859), p. 91; Scientific papers 1, p. 143; Edlund, Ann. Phys. Chem. 114 (1861), p. 1; 126 (1865), p. 539.

### III. Anwendung der thermodynamischen Prinzipien auf besondere Systeme.

**22. Vollkommene Gase.** Die Mehrzahl der Gase genügt, wie man gefunden hat, mit grösserer oder geringerer Näherung den folgenden Gesetzen, vorausgesetzt, dass ihr Zustand hinsichtlich Druck und Temperatur genügend weit von demjenigen Zustande entfernt ist, in dem sie tropfbar-flüssig werden.

1) *Das Boyle'sche Gesetz*<sup>64)</sup> (auch *Mariotte'sches Gesetz* genannt). Wenn die Temperatur konstant ist, ändert sich das Volumen umgekehrt wie der Druck. Es ist also  $pv = \text{const.}$ , wenn  $T = \text{const.}$ , oder allgemeiner ausgedrückt:

$$pv = f(T) = \text{Funktion von } T \text{ allein.}$$

2) *Das Gay-Lussac-Joule'sche Gesetz*<sup>65)</sup>. Bei der isothermischen Kompression eines Gases wird die ganze Kompressionsarbeit in Wärme umgesetzt; umgekehrt ist bei der isothermischen Expansion eines Gases die geleistete Arbeit der aufgenommenen Wärme äquivalent.

3) *Die Clausius'sche Annahme*<sup>66)</sup>. Die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist von der Temperatur unabhängig.

Ein vollkommenes Gas ist eine ideale Substanz, welche auf zwei Weisen definiert werden kann. Nach der einen Definition ist ein vollkommenes Gas eine Substanz, welche den beiden ersten Gesetzen genau genügt; nach der anderen, von *Clausius* zu Grunde gelegten Definition ist es eine Substanz, die allen drei Gesetzen genau genügt.

Wir leiten zunächst aus der ersten Definition die hauptsächlichen Gasgesetze ab. Wenn ein Gas bei konstanter Temperatur langsam

64) *R. Boyle*, New experiments touching the Spring of Air. London 1660; *Mariotte*, Second Essai de Physique 1679, Ges. Werke. Haag 1740, p. 151.

65) Dasselbe wurde durch den folgenden Versuch festgestellt. Man nimmt zwei gleiche Kupfergefässe *A* und *B*, welche durch einen Hahn verbunden und in Wasser getaucht sind. Gefäß *A* enthält komprimiertes Gas, Gefäß *B* ist leer. Lässt man das Gas von *A* nach *B* übergehen, so darf das Wasser nicht erwärmt werden, wenn das Gesetz richtig ist. In dieser Weise wurde der Versuch von *Joule* bei seinen Untersuchungen zum ersten Hauptsatz angestellt. Vgl. Phil. Mag. (3) 26 (1845), p. 376; Papers 1, p. 172. Indessen ist zu bemerken, dass ein im wesentlichen gleiches Verfahren schon 1806 von *Gay-Lussac* mit Erfolg angewandt wurde. Vgl. Mém. Soc. d'Arceuil 1 (1807), p. 202. Gewöhnlich verbindet man den Namen *Gay-Lussac's* mit derjenigen Folgerung dieses Gesetzes, die wir unten als *Charles'sches Gesetz* aufführen werden. Weitere Versuche wurden von *Hirn* gemacht (Th. mécanique de la chaleur (3<sup>o</sup> Ausg.) Paris (1875) 1, p. 298).

66) Dieselbe wird durch Versuche von *Regnault* gerechtfertigt.

expandiert, so gilt wegen  $dT = 0$  (vgl. Gleichung (68))  $dq = l_v dv$ . Andrerseits ist nach dem Joule'schen Gesetze  $dq = pdv$ . Hieraus folgt

$$(107) \quad l_v = p.$$

Nach der Clapeyron'schen Gleichung (89) ist aber

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \frac{l_v}{T} = \frac{p}{T}.$$

Durch Integration folgt, dass  $p$  proportional mit  $T$  wird. Mit Hinzunahme des Boyle'schen Gesetzes folgt hieraus, dass  $pv$  proportional mit  $T$  ist, oder dass

$$(108) \quad pv = BT.$$

Der Wert der Integrations-Konstanten  $B$  ist offenbar umgekehrt proportional der Dichte des Gases bei dem betreffenden Druck und der betreffenden Temperatur.

In der kinetischen Gastheorie wird gezeigt, dass bei gegebener Temperatur der Gasdruck nur von der Anzahl  $n$  der Moleküle in der Volumeinheit abhängt (*Avogadro'sche Regel*). Bedeutet  $M$  das sog. Molekulargewicht, d. h. das Verhältnis der Masse eines Moleküls des betr. Gases zur Masse eines Wasserstoffatoms, so ist die Masse der Volumeinheit proportional zu  $Mn$  und daher das Volumen der Masseneinheit proportional zu  $1/Mn$ ; also wird  $n$  für alle Gase proportional mit  $1/Mv$ . Daraus folgt, dass  $B$  umgekehrt proportional mit  $M$  ist. Setzt man also  $B = R/M$ , so wird  $R$  eine universelle Konstante, d. h.  $R$  hat für alle Gase den gleichen Wert<sup>67)</sup>. Setzt man  $v' = Mv$ , so ist  $v'$  das sog. Molekularvolumen. Gl. (108) kann nun auch so geschrieben werden, dass sie nur die universelle Konstante  $R$  enthält, nämlich

$$(109) \quad p v' = RT.$$

Die absolute Temperatur eines Gases ist sowohl nach Gl. (108) wie nach (109) bei festgehaltenem Druck dem Volumen und bei unveränderlichem Volumen dem Druck proportional. Das erste dieser beiden Ergebnisse ist unter dem Namen *Charles'sches* oder *Gay-Lussac-sches* Gesetz bekannt<sup>68)</sup>.

67) In den Bezeichnungen folgen wir dem Vorgange von Zeuner und unterscheiden demgemäß konsequent zwischen der für das einzelne Gas charakteristischen *Gaskonstanten*  $B$  und der *universellen Gaskonstanten*  $R = BM$ .

68) Aus diesem Gesetz folgt, dass der kubische Ausdehnungskoeffizient eines vollkommenen Gases bei konstantem Druck

$$\alpha_p = \frac{1}{v} \left( \frac{dv}{dT} \right)_p = \frac{1}{T}$$

bei gleicher Temperatur für alle vollkommenen Gase der gleiche ist. *Gay-*

Mithin stellt ein vollkommenes Gas, von dem entweder der Druck oder das Volumen konstant gehalten wird, ein *Thermometer* dar, indem sein Volumen oder sein Druck der absoluten Temperatur proportional ist. Ist das Gas gewöhnliche Luft, so erhält man das sogenannte *Luftthermometer* von konstantem Druck oder konstantem Volumen, welches leicht experimentell zu realisieren ist. Nach den vorausgehenden Erörterungen giebt ein Luftthermometer eine *angenäherte* absolute Temperaturskala. Um eine genaue Skala zu erhalten, müsste man die Abweichungen der Luft von dem *Boyle'schen* und *Joule'schen* Gesetz durch den Versuch bestimmen; hierüber wird in der folgenden Nummer berichtet werden.

Aus (71), (107) und (108) ergiebt sich noch die zu (107) analoge Gleichung:

$$(107') \quad l_p = l_v \left( \frac{dv}{dp} \right)_T = p \cdot \left( -\frac{v}{p} \right) = -v.$$

Weiter ist

$$(110) \quad du = dq - pdv = \gamma_v dT + (l_v - p)dv = \gamma_v dT,$$

letzteres wegen Gleichung (107). Nun ist aber  $du$  ein vollständiges Differential. Daher wird  $\gamma_v$  eine Funktion von  $T$  allein. Das heisst: *die spezifische Wärme bei konstantem Volumen ist eine Funktion der Temperatur allein. Das Gleiche gilt von der inneren Energie u.*

Nach Nr. 18 Gleichung (71) ist für ein vollkommenes Gas:

$$(111) \quad \gamma_p - \gamma_v = l_v \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p = p \frac{B}{p} = B,$$

das heisst: *Die Differenz der spezifischen Wärmen ist für ein und dasselbe Gas eine Konstante.* Für verschiedene Gase verhalten sich die Differenzen der spezifischen Wärmen umgekehrt wie die Molekulargewichte.

Genügt das Gas auch noch der *Clausius'schen* Annahme, so werden beide spezifischen Wärmnen Konstante.

---

*Lussac* (Ann. de chimie 43 (1802), p. 157) bespricht diese Thatsache und bemerkt, dass sie schon früher von *Charles* durch Zufall gefunden, aber nicht publiziert sei. Die *Gay-Lussac'schen* Versuchsergebnisse genügen bereits zu zeigen, dass die durch verschiedene Gasthermometer gelieferten Temperaturskalen identisch sind, und den Nullpunkt der Gastemperaturen als denjenigen Punkt zu definieren, bei dem das Volumen aller vollkommenen Gase bei konstantem Druck verschwinden würde, wenn im Verlauf der Abkühlung das Verhalten der Gase ungeändert bleiben würde. Die historisch vorangehende Kenntnis dieser Temperaturskala erleichterte wesentlich die Einführung der mit ihr zusammenfallenden absoluten Temperaturskala und gab den Ausschlag für die jetzt allgemein angenommene Definition derselben im Gegensatz zu der von Lord Kelvin ursprünglich vorgeschlagenen (vgl. Nr. 10, Anm. 30).

Die *Gleichungen der Adiabaten* ausgedrückt in den Koordinaten  $p$  und  $v$  ergeben sich am leichtesten aus der Beziehung zwischen den Elastizitätsmoduln und den spezifischen Wärmen (Nr. 18, Gleichung (75)). Hiernach ist

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_s = \kappa \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\kappa \frac{B T}{v^2} = -\kappa \frac{p}{v}.$$

Durch Integration folgt das von *Poisson*<sup>69)</sup> aufgestellte und nach ihm benannte Gesetz:

$$(112) \quad p v^\kappa = \text{const.}$$

Man hat diese Formel angewandt<sup>70)</sup>, um die Verhältniszahl  $\kappa$  für irgend ein Gas innerhalb derjenigen Grenzen der Annäherung zu bestimmen, die durch den Begriff des vollkommenen Gases gesteckt sind. Beziehen sich die Indices 1 und 2 auf zwei Zustände, die derselben Adiabate angehören, so gilt nämlich

$$\kappa = \frac{\log p_2 - \log p_1}{\log v_1 - \log v_2}.$$

Noch möge auf den Zusammenhang dieser Zahl mit der Schallgeschwindigkeit hingewiesen werden, der des Näheren in Enc. IV (Art. *Lamb*: Akustik) erläutert ist. Allgemein gilt für die Schallgeschwindigkeit  $a$  in einem beliebigen (vollkommenen oder nicht-vollkommenen) Gase, dass  $a^2 = (dp/d\varrho)_s = -v^2(dp/dv)_s = ve_s$  ist. Für vollkommene Gase berechnet man andererseits  $ve_T = -v^2(dp/dv)_T = BT$  und erhält mit Rücksicht auf Gl. (75)  $a^2 = \kappa BT$ . Bei den wirklichen Gasen ist der Wert von  $(dp/dv)_T$  oder, was auf dasselbe herauskommt, der Wert von  $e_T$  aus der direkten Beobachtung zu entnehmen und man erhält  $a^2 = \kappa ve_T$ . Wird ausserdem die Schallgeschwindigkeit (oder die Wellenlänge des Schalls) in dem betr. Gase beobachtet, so ist  $\kappa$  bekannt<sup>71)</sup>. Es ergibt sich (für Luft oder Wasserstoff)  $\kappa = 1,40$ .

Um Entropie, Energie und thermodynamische Potentiale eines

69) *S. D. Poisson*, Ann. chim. phys. (2) 33 (1823), p. 15; *Traité de Mécanique 2<sup>e</sup> édit. 2* (1833), p. 646, 647.

70) *Clement* und *Désormes*, J. phys. 89 (1819), p. 428; *Gay-Lussac* und *Welter*, Ann. chim. phys. (1) 19 (1821), p. 436, (2) 20 (1821), p. 206; *Cazin*, Ann. chim. phys. (3) 66 (1862), p. 206; *R. Kohlrausch*, Ann. Phys. Chem. 136 (1869), p. 618; *Röntgen*, Ann. Phys. Chem. 141 (1870), p. 552, 148 (1873), p. 580; *Massau*, Ann. chim. phys. (3) 53 (1858), p. 268; *Hirn*, Th. Mécanique de la chaleur 1 (2<sup>te</sup> Aufl.), p. 69.

71) Wir verweisen insbesondere auf die Arbeiten von *W. Kundt*, Ann. Phys. Chem. 128 (1866), p. 337, 135 (1868), p. 548 und *J. J. Miller*, Ann. Phys. Chem. 154 (1875), p. 113. Wegen weiterer Litteratur s. den im Text genannten Art. aus Bd. IV.

vollkommenen Gases unter Zugrundelegung der *Clausius'schen* Definition zu bestimmen, schreiben wir der Reihe nach:

$$(113) \quad dq = \gamma_v dT + pdv,$$

$$ds = \frac{\gamma_v}{T} dT + \frac{p}{T} dv = \gamma_v \frac{dT}{T} + B \frac{dv}{v},$$

$$s = \gamma_v \log T + B \log v + s_0,$$

wo  $s_0$  eine Konstante. Ferner ist nach Gleichung (110):

$$(114) \quad du = \gamma_v dT, \text{ also } u = \gamma_v T + u_0,$$

wo  $u_0$  ebenfalls eine Konstante. Nach den Definitionen in Nr. 16 ergibt sich aus (113) und (114):

$$(115) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{F}_v = u - Ts \\ = \gamma_v T + u_0 - T(\gamma_v \log T + B \log v + s_0) \\ = u_0 - Ts_0 + \gamma_v T(1 - \log T) - BT \log v \end{array} \right.$$

und

$$(116) \quad \left\{ \begin{array}{l} \mathfrak{F}_p = \mathfrak{F}_v + pv \\ = u_0 - Ts_0 + \gamma_v T(1 - \log T) - BT \log \left( \frac{B T}{p} \right) + BT \\ = u_0 - T(s_0 + B \log B) + (\gamma_v + B) T(1 - \log T) + BT \log p \\ = u_0 - T \sigma_0 + \gamma_p T(1 - \log T) + BT \log p, \end{array} \right.$$

wo die Konstante  $\sigma_0$  den Wert  $s_0 + B \log B$  hat. —

Wir gliedern hier die Behandlung der *Gasgemische* an und drücken ihre thermodynamischen Eigenschaften durch die ihrer konstituierenden Bestandteile aus.

Als Definition dessen, was wir unter einem Gasgemisch verstehen wollen, schicken wir die folgende z. B. bei Luft durch die Erfahrung bestätigte Annahme voran: *Wenn wir zwei oder mehr Gase sich langsam mischen lassen, nachdem wir sie auf gleichen Druck und gleiche Temperatur gebracht haben, bleibt ihr Gesamtvolumen bei der Mischung ungeändert.* Ein Corollar dieser Annahme ist unter dem Namen des *Dalton'schen Gesetzes* bekannt und lautet: *Der Druck eines Gasgemisches, welches sich in einem gegebenen Volumen  $V$  bei gegebener Temperatur  $T$  befindet, ist die Summe der Partialdrücke, welche die einzelnen Bestandteile in dem Volumen  $V$  bei der Temperatur  $T$  hervorbringen würden.*

Es seien  $m'$  und  $m''$  die Massen der beiden Bestandteile des Gemisches und es mögen ebenso die übrigen thermodynamischen Größen durch Accente unterschieden werden. Dann ist, wenn die Mischung bei gleichem Druck und gleicher Temperatur vor sich geht:

$$pv' = B'T, \quad pv'' = B''T$$

und

$$V = m'v' + m''v'' = (m' + m'')v,$$

also

$$pv = \frac{m' B' + m'' B''}{m' + m''} T;$$

mithin wird die Gaskonstante des Gemisches

$$(117) \quad B = \frac{m' B' + m'' B''}{m' + m''}.$$

Wenn sich die Gase bei der Temperatur  $T$  und dem Drucke  $p$  ohne Wärmeentwicklung<sup>72)</sup> mischen, wird, da bei ungeändert bleibendem Gesamtvolumen keine Arbeit geleistet wird, die innere Energie die Summe der Energie der Bestandteile sein, also

$$(118) \quad (m' + m'') u = m' u' + m'' u''.$$

Wir benutzen den Energieausdruck  $u = \gamma_v T + u_0$  (Gl. (114)) und erhalten:

$$(m' + m'') (\gamma_v T + u_0) = m' (\gamma'_v T + u'_0) + m'' (\gamma''_v T + u''_0),$$

also

$$(119) \quad \gamma_v = \frac{m' \gamma'_v + m'' \gamma''_v}{m' + m''},$$

eine Beziehung, welche besagt, dass die gesamte Wärmekapazität der beiden Bestandteile durch ihre Mischung nicht geändert wird und dass auch die spezifische Wärme eines Gasgemisches von Druck und Temperatur unabhängig ist.

Tragen wir die Werte (117) und (119) in die Entropiegleichung (113) ein, so ergibt sich

$$(120) \quad s = \frac{m' \gamma'_v + m'' \gamma''_v}{m' + m''} \log T + \frac{m' B' + m'' B''}{m' + m''} \log v + s_0.$$

Schreibt man wieder  $s'$ ,  $s''$  für die Entropie der Masseneinheit der beiden Bestandteile bei der Temperatur  $T$  und dem spezifischen Volumen  $v$ , so sagt die vorige Gleichung aus, dass bis auf eine Integrationskonstante

$$(121) \quad (m' + m'') s = m' s' + m'' s'';$$

d. h. die Gesamtentropie einer Mischung ist (bis auf eine Konstante) gleich der Summe der Entropien ihrer Komponenten bei gleicher Temperatur und gleichem spezifischen Volumen.

Nimmt man an, dass die genannte Konstante verschwindet, so erhält man die thermodynamischen Potentiale der Masseneinheit der Mischung, ausgedrückt durch die ihrer Komponenten:

72) In diesem Falle sagt man, dass keine chemischen Wirkungen bei der Mischung auftreten; nur an solche Gemische ist im Folgenden gedacht. C. Neumann zitiert die aus der im Text gemachten Annahme folgende Gl. (118) als Kirchhoff'sche Hypothese. Vgl. Theorie der Wärme, Leipzig 1875, p. 166 oder Leipz. Ber. 48 (1891), p. 112.

$$(122) \quad (m' + m'') \mathfrak{F}_v = m' \mathfrak{F}'_v + m'' \mathfrak{F}''_v,$$

$$(123) \quad (m' + m'') \mathfrak{F}_p = m' \mathfrak{F}'_p + m'' \mathfrak{F}''_p;$$

d. h. die thermodynamischen Potentiale der Gesamtmasse der Mischung sind gleich der Summe derjenigen Potentiale, welche die beiden Komponenten für sich bei gleicher Temperatur und gleichem spezifischen Volumen bzw. gleichem Druck haben würden.

Diese Ergebnisse decken sich sachlich mit denen von *Gibbs*<sup>73)</sup> und Anderen.

**23. Bestimmung der absoluten Temperatur.** Nachdem in Nr. 9 eine rein theoretische Definition der absoluten Temperatur gegeben war, mag nun gezeigt werden, wie man absolute Temperaturen experimentell bestimmen kann. Die diesbezüglichen Methoden knüpfen an die *Clapeyron'sche* Gleichung (89) oder die analoge Gleichung (90)

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_v = \frac{l_v}{T}, \quad \left( \frac{dv}{dT} \right)_p = -\frac{l_p}{T}$$

an, welche in integrierter Form lauten (die Integration bei festgehaltenem Volumen bez. bei festgehaltenem Druck ausgeführt):

$$(124) \quad \log T = \int \frac{dp}{l_v} + C, \quad \log T = - \int \frac{dv}{l_p} + C.$$

Bei der weiteren Verwertung dieser Formel muss die latente Wärme  $l_v$  bez.  $l_p$  als Funktion des Druckes bez. des Volumens auf Grund experimenteller Daten bekannt sein. Die Integrationskonstante  $C$ , die natürlich von  $v$  bez. von  $p$  abhängt, bestimmt die Einheit der abso-

73) Connect. Ac. Trans. 3 (1876), p. 210—215. Da die Diffusion zweier Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck irreversibel ist, wird man erwarten, dass sie von einer Zunahme der Entropie begleitet ist. Die obige Annahme nun ist gleichbedeutend mit der Behauptung, dass diese Entropiezunahme dieselbe ist, wie sie beobachtet werden würde, wenn sich die Gase von ihrem ursprünglichen Volumen  $m'v'$ ,  $m''v''$  jedes für sich im Vakuum auf das Volumen  $V = m'v' + m''v''$  ausdehnen würden, und kann nach Gibbs durch die folgenden Erfahrungstheatsachen gerechtfertigt werden: Wenn verschiedene Flüssigkeiten oder feste Körper mit einer Mischung ihrer Dämpfe im Gleichgewicht sind, so ist der Druck des Gemisches gleich der Summe der Dampfdrücke der Komponenten bei gleicher Temperatur. Die Gase eines Gemisches können daher voneinander getrennt werden, indem man eines von ihnen bei dem spezifischen Volumen  $v$  der Mischung verflüssigt, von den übrigen abscheidet und nachträglich bei der gleichen Temperatur wieder verdampft. Dann ist das spezifische Volumen wieder  $v$ . Aus dem Umstände, dass dieses Verfahren umkehrbar ist, darf man schliessen, dass die Entropie des Gemisches gleich der Summe der Entropien seiner in solcher Weise voneinander getrennten Bestandteile ist.

luten Temperatur oder die Grösse von  $1^{\circ}$ . Statt (124) kann man auch schreiben

$$(125) \quad \log \frac{T_2}{T_1} = \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{l_v}, \quad \text{bez.} \quad \log \frac{T_2}{T_1} = - \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{l_p}.$$

Wir haben nun an berühmte Versuche von *Joule* und *Kelvin*<sup>74)</sup> zu erinnern, durch welche die Auswertung der rechten Seite unserer Gleichung ermöglicht wird. Die Anordnung dieser Versuche war, soweit sie für uns in Betracht kommt, folgende:

Man lässt das Gas durch eine Röhre strömen, welche einen Verschluss mit einer Anzahl Durchbohrungen oder einen porösen Stopfen enthält. Beim Passieren derselben erleidet das Gas durch die Reibung im Stopfen eine Abnahme des Druckes. Es bieten sich nun zwei Beobachtungsmethoden dar, je nachdem man den Vorgang isothermisch oder adiabatisch leitet:

a) Das Gas wird in einem Kalorimeter auf seiner ursprünglichen Temperatur gehalten und es wird die Wärme gemessen, die das Kalorimeter abgibt, während die Masseneinheit des Gases durch den Stopfen strömt. Schliesslich wird diese Wärmemenge durch Multiplikation mit dem mechanischen Wärmeäquivalent auf Arbeitseinheiten reduziert.

b) Dem Gase wird weder Wärmeenergie von aussen zugeführt, noch entzogen; man misst die Temperaturänderung, die durch den Stopfen hervorgerufen wird, an einem gewöhnlichen Thermometer.

a) Im ersten Falle sei  $p$ ,  $v$  und  $p'$ ,  $v'$  Druck und Volumen der Masseneinheit des Gases vor und nach dem Durchgang durch den Stopfen,  $q$  die Wärmemenge, die dem Kalorimeter durch die Masseneinheit des Gases entzogen wird. Um eine konstante Gasmenge in Betracht zu ziehen, kann man annehmen, dass vorne und hinten in der Röhre bewegliche Kolben angebracht sind, durch die der Druck auf beiden Seiten konstant gehalten wird. Geht eine Gasmenge  $dm$  durch den Stopfen, so rückt der hintere Kolben um  $v dm/F$  nach, während der vordere Kolben um  $v' dm/F$  vorwärts getrieben wird, wo  $F$  den Querschnitt der Röhre bedeutet. Mithin bedeutet  $(pv - p'v')dm$  die mechanische Arbeit, die an der Masse  $dm$  von den Kolben geleistet wird, und  $pv - p'v'$  die entsprechende Arbeit pro Masseneinheit. Dieselbe Arbeit, die hier als Arbeit der füngierten Kolben be-

74) Lord Kelvin, Edinb. Trans. 20 (1851), p. 294; Joule und Thomson, Phil. Mag. (4) 4 (1852), p. 481; Lond. Trans. 143 (1853), p. 357; 144 (1854), p. 321; Lond. Proc. 10 (1860), p. 502; Lond. Trans. 152<sup>2</sup> (1862), p. 579; H. L. Callendar, Phil. Mag. Januar 1903, p. 48.

rechnet ist, wird in Wirklichkeit an der hinteren bez. vorderen Begrenzung der betrachteten Gasmenge von den an sie angrenzenden, nachdrückenden bez. entgegenwirkenden Gasteilchen geleistet.

Im übrigen wird im Innern der Gasmenge selbst, da sie sich beim Passieren des Stopfens isothermisch dehnt, die Expansionsarbeit

$$\int_v^{v'} p dv \text{ geleistet. Die Gesamtarbeit ist daher } (pv - p'v') + \int_v^{v'} p dv.$$

Diese Arbeit wird in Wärmeenergie verwandelt; es kommt ausserdem die dem Kalorimeter entzogene (in Arbeitseinheiten gemessene) Wärmemenge  $q$  zu ihr hinzu. Die so entstehende Gesamtwärme wird von dem Gase bei der isothermischen Expansion von dem Volumen  $v$  auf

das Volumen  $v'$  verbraucht und ist deshalb gleich  $\int_v^{v'} l_v dv$ , also wird:

$$\int_v^{v'} l_v dv = q + (pv - p'v') + \int_v^{v'} p dv.$$

Somit hat man schliesslich

$$(126) \quad q = (p'v' - pv) + \int_v^{v'} (l_v - p) dv$$

oder auch, indem man die Differenz  $v' - v = \delta v$  als hinreichend klein voraussetzt und  $\delta(pv)$  für  $p'v' - pv$  schreibt,

$$(127) \quad q = \delta(pv) + (l_v - p) \delta v.$$

Die vom Kalorimeter abgegebene Wärmemenge ist hiernach dargestellt durch zwei Terme, von denen der erste von der Abweichung des Versuchsgases vom Boyle'schen Gesetz herröhrt, während der zweite Term, welcher  $l_v - p$  zum Faktor hat, seinen Ursprung in der Abweichung des Gases vom Joule'schen Gesetze hat (s. Gleichung (107), welche eine direkte Folge jenes Gesetzes war). Wäre das Versuchsgas ein vollkommenes Gas, so wäre die fragliche Wärmemenge null; unterscheidet es sich von einem vollkommenen Gas nur wenig, so sind beide Terme in Gleichung (127) klein.

Nun kann die genaue Gleichung der Isothermen und damit zugleich die Differenz  $\delta(pv)$  durch geeignete Versuche bestimmt und als bekannt angesehen werden; misst man also die Wärmemenge  $q$ , so lässt sich nach Gleichung (127) die Differenz  $l_v - p$  berechnen. Jedenfalls ergiebt sich so ein Wert von  $l_v$ , der wenig von  $p$  abweichen wird. Wir schreiben etwa

$$\frac{1}{l_p} = \frac{1}{p} + \varepsilon,$$

wo  $\varepsilon$  klein ist und gehen nunmehr auf die Gleichung (125) zurück. Dieselbe schreibt sich jetzt

$$\log \frac{T_2}{T_1} = \log \frac{p_2}{p_1} + \int_{p_1}^{p_2} \varepsilon dp$$

oder auch

$$(128) \quad T = A p e^{\int \varepsilon dp},$$

wo  $A$  eine Konstante bedeutet.

Nun wird durch ein Luftthermometer von konstantem Volumen die Temperatur dahin definiert, dass sie dem Drucke der Luft proportional, also etwa gleich  $Ap$  sei. *Mithin liefert Gleichung (128) diejenige Korrektion, welche an den Ablesungen eines Luftthermometers von konstantem Volumen anzubringen ist, um sie auf absolute Temperaturen zu reduzieren.*

b) Im zweiten der oben unterschiedenen Fälle sei  $\delta t$  die Temperaturzunahme des Gases, die durch Reibung am Stopfen hervorgerufen ist, gemessen an einem ganz beliebigen Thermometer. Die Arbeit, die an der Oberfläche der betrachteten Gasmenge von den angrenzenden Gasteilchen bez. im Innern derselben bei der Expansion geleistet wird, ist wieder

$$pv - p'v' + \int_v^{v'} pdv.$$

Benutzen wir wie oben die Abkürzungen  $\delta v = v' - v$ ,  $\delta(pv) = p'v' - pv$ , so können wir hierfür schreiben:

$$p\delta v - \delta(pv) = -v\delta p.$$

Diese Arbeit tritt abermals als Wärmeenergie auf und wird teils in die latente Wärme der Expansion verwandelt, teils bewirkt sie die Temperaturänderung des Gases. Benutzt man zunächst Gl. (69) aus Nr. 18, so erhält man durch Gleichsetzen

$$-v\delta p = l_p \delta p + \gamma_p \delta T.$$

Führt man nun statt  $\delta T$  die an einem Thermometer mit konventioneller Skala gemessene Temperaturänderung  $\delta t$  ein, so hat man die vorige Gleichung zu ersetzen durch

$$-v\delta p = l_p \delta p + c_p \delta t;$$

hier bedeutet  $c_p$  die spezifische Wärme des Gases bei konstantem Druck, *bezogen auf das gerade gewählte Thermometer*, d. h. die in Arbeitseinheiten gemessene Wärmemenge, die die Temperatur des

## 24. Phasenänderungen, insbesondere Änderungen des Aggregatzustandes. 129

Gases bei konstantem Druck um einen Skalenteil jenes Thermometers erhöht. Man findet so

$$(129) \quad l_p = -v - c_p \frac{\delta t}{\delta p}.$$

Bei einem vollkommenen Gase ist nach Gl. (107')  $l_p$  gleich  $-v$ ; mithin wird bei einem wirklichen Gase, dessen Verhalten von dem der vollkommenen Gase nicht zu sehr abweicht, das Zusatzglied  $c_p \delta t / \delta p$  in Gl. (129) klein sein. Man kann also, ähnlich wie oben, setzen:

$$(130) \quad -\frac{1}{l_p} = \frac{1}{v} + \varepsilon.$$

Gl. (125) giebt daraufhin:

$$\log \frac{T_2}{T_1} = \log \frac{v_2}{v_1} + \int_{v_2}^{v_1} \varepsilon dv$$

oder auch

$$(131) \quad T = A v e^{\int \varepsilon dv},$$

wo  $A$  abermals eine Konstante.

Wie der Vergleich von (130) und (129) zeigt, ist die Bedeutung von  $\varepsilon$  diese:

$$\varepsilon = -\frac{c_p}{v^2} \frac{\delta t}{\delta p}.$$

Die Versuche von *Joule* und *Thomson* und anderen Beobachtern zeigten, dass  $\delta t$  ungefähr proportional war mit  $\delta p$ , selbst dann, wenn beträchtliche Druckdifferenzen  $\delta p$  bei der Beobachtung vorkamen. Man kann daher das Verhältnis  $\delta t / \delta p$  (den sogenannten „Abkühlungseffekt“) leicht und genau bestimmen, indem man die Anordnung so wählt, dass  $\delta t$  und  $\delta p$  nicht zu klein werden. Somit ist auch die in (131) vorkommende Grösse  $\varepsilon$  einer genauen Messung zugänglich und kann als eine bekannte Funktion von  $v$  gelten. Die Exponentialgrösse in (131) kann daraufhin ausgewertet werden. Sie liefert diejenige Korrektion, welche an den Ablesungen eines Luftthermometers von konstantem Druck anzubringen ist, um dieselben auf absolute Temperatur zu reduzieren.

Eine erschöpfende Behandlung des Problems unter Berücksichtigung der experimentellen Verhältnisse giebt *H. L. Callendar*<sup>74)</sup>.

**24. Phasenänderungen, insbesondere Änderungen des Aggregatzustandes.** Der feste, flüssige und gasförmige Aggregatzustand liefert ein Beispiel dafür, dass ein und derselbe Stoff in verschiedenen Erscheinungsformen oder *Phasen* vorkommen kann. Die allgemeinen Gesetze, welche den Übergang einer Phase in eine andere beherrschen,

sollen hier an dem Beispiel der Aggregatzustände entwickelt werden; sie gelten aber allgemeiner für beliebige Phasenänderungen. Im folgenden Artikel werden Beispiele von Phasenänderungen allgemeinerer Art behandelt werden.

Ist die Temperatur gegeben und so beschaffen, dass bei dieser Temperatur zwei verschiedene Phasen des Stoffes im Gleichgewicht neben einander bestehen können, so muss gleichzeitig der Druck einen bestimmten Wert haben („Gleichgewichtsdruck“); entsprechend muss, wenn der Druck gegeben ist, beim Gleichgewicht beider Phasen die Temperatur eine geeignete sein („Gleichgewichtstemperatur“). Z. B. ist der Siedepunkt des Wassers diejenige Temperatur, bei der Wasser in dem flüssigen und gasförmigen Zustande zusammen bestehen kann, wenn der Druck der normale Atmosphärendruck ist. Druck und Temperatur, bei denen Gleichgewicht zwischen beiden Phasen herrscht, sind also durch eine Gleichung von der Form  $\varphi(p, T) = 0$  verbunden. Ein System, in dem beide Phasen vertreten und im Gleichgewicht mit einander sind, heisst ein *gesättigter Komplex beider Phasen*<sup>75</sup>), die Kurve, welche die Gleichung  $\varphi(p, T) = 0$  graphisch veranschaulicht, heisst die *Sättigungskurve*.

Ist ein gesättigter Komplex z. B. in einem Cylinder mit beweglichem Kolben enthalten, so kann man sein Volumen vergrössern und zugleich die Temperatur konstant halten; dann wird ein Teil des Stoffes von der Phase grösserer zu der geringerer Dichte übergehen, bis der Druck der ursprüngliche geworden ist; das Umgekehrte wird eintreten, wenn man das Volumen verkleinert. Bei diesem Übergange wird eine gewisse Wärmemenge verbraucht oder abgegeben. Die Wärmemenge  $\lambda$ , die erforderlich ist, um die Masseneinheit von der einen in die andere Phase überzuführen, heisst die *latente Wärme der Überführung* oder die *spezifische Reaktionswärme* (von Zeuner der *Wärmeinhalt* des Prozesses genannt). Man sagt, dass der Stoff von der *niederen* zu der *höheren* Phase oder von der *höheren* zu der *niederen* übergeht, je nachdem latente Wärme aufgenommen oder abgegeben wird. Wenn einem gesättigten Komplex bei konstantem Druck Wärme zugeführt wird und gleichzeitig die Temperatur den durch Gleichung  $\varphi(p, T) = 0$  bestimmten Wert beibehält, wird alle Wärme dazu verbraucht, um eine gewisse Menge des Stoffes von der niederen in die höhere Phase

75) Das Wort Mischung (Gemisch), welches ebenfalls vielfach zur Bezeichnung eines aus mehreren Phasen bestehenden, *heterogenen* Systems benutzt wird, soll hier für die *homogenen* wirklichen Mischungen verschiedener Stoffe oder verschiedener Phasen desselben Stoffes reserviert werden, in welchem Sinne es bereits in der Nr. 22 benutzt wurde.

## 24. Phasenänderungen, insbesondere Änderungen des Aggregatzustandes. 131

überzuführen; dies dauert so lange, bis der ganze Stoff in die höhere Phase übergegangen ist. Entsprechend geht, wenn einem gesättigten Komplex in derselben Weise Wärme entzogen wird, ein Teil des Stoffes von der höheren in die niedere Phase über. Ändern sich Druck und Temperatur in Übereinstimmung mit der Gleichung  $\varphi(p, T) = 0$ , so werden die Werte von  $dq/dT$ , für die Masseneinheit der beiden Phasen berechnet, die spezifischen Wärmen der Phasen im Sättigungs- zustande genannt und mit  $\gamma'$  und  $\gamma''$  bezeichnet.

Man betrachte die Masseneinheit des gesättigten Komplexes und bezeichne die darin enthaltenen Massen der beiden Phasen bez. mit  $x$  und  $1 - x$ . Volumen, Energie und Entropie  $v, u, s$  der Masseneinheit des Komplexes sind dann mit den entsprechenden, für die Masseneinheit der beiden Phasen berechneten Größen  $v', u', s'; v'', u'', s''$  durch die Gleichungen verbunden:

$$(132) \quad v = xv' + (1 - x)v'',$$

$$(133) \quad u = xu' + (1 - x)u'',$$

$$(134) \quad s = xs' + (1 - x)s''.$$

Die Zuführung einer Wärmemenge  $dq$  wird im allgemeinen einen Temperaturzuwachs  $dT$  bewirken und ausserdem eine gewisse Menge  $dx$  von der niederen in die höhere Phase überführen. Dabei hängen  $dq, dT$  und  $dx$  durch die Gleichung zusammen:

$$(135) \quad dq = \{x\gamma' + (1 - x)\gamma''\}dT + \lambda dx.$$

Andererseits wird eine Temperaturänderung  $dT$  im allgemeinen mit einer Volumänderung  $dv$  verbunden sein; gleichzeitig wird eine gewisse Menge  $dx$  aus der einen in die andere Phase übergehen. Nach (132) hängen  $dv, dT$  und  $dx$  folgendermassen zusammen:

$$(136) \quad dv = \left\{ x \frac{\partial v'}{\partial T} + (1 - x) \frac{\partial v''}{\partial T} \right\} dT + (v' - v'')dx.$$

Bei festgehaltener Temperatur ergibt sich hieraus:

$$(dv)_T = (v' - v'')dx;$$

Gleichung (135) besagt in diesem Falle

$$(dq)_T = \lambda dx.$$

Durch Division folgt also

$$(137) \quad \left( \frac{dq}{dv} \right)_T = l_v = \frac{\lambda}{v' - v''}.$$

Die *latente Wärme der Volumänderung* ist sonach mit der *latenten Wärme der Phasenänderung* in Zusammenhang gebracht.

Ziehen wir noch die Clapeyron'sche Gleichung heran, so können wir weiter schliessen

$$(138) \quad \frac{dp}{dT} = \frac{l_2}{T} = \frac{\lambda}{(v' - v'')} T;$$

hier wurde in der Schreibweise von  $dp/dT$  der Hinweis auf das festzuhaltende Volumen als überflüssig fortgelassen; da nämlich, solange der Komplex gesättigt ist,  $p$  eine Funktion von  $T$  allein ist, entsprechend der Gleichung  $\varphi(p, T) = 0$ , hängt der Wert des Differentialquotienten nicht von der Annahme  $v = \text{const.}$  ab.

Es handle sich ferner um einen adiabatischen, durch plötzliche Druckänderung hervorgerufenen Prozess. Setzt man in (135)  $dq = 0$ , so ergibt sich:

$$\left(\frac{dx}{dT}\right)_s = -\frac{x\gamma' + (1-x)\gamma''}{\lambda}$$

und nach (138)

$$\left(\frac{dx}{dp}\right)_s = \left(\frac{dx}{dT}\right)_s / \frac{dp}{dT} = -\frac{x\gamma' + (1-x)\gamma''}{\lambda} \cdot \frac{v' - v''}{\lambda} T.$$

Somit bestimmt das Vorzeichen der rechten Seite, ob bei einem adiabatischen Prozess Substanz in die höhere oder niedere Phase übergeführt wird.

Sind  $\gamma'$  und  $\gamma''$  beide positiv, so ist  $(dx/dp)_s$  positiv, wenn  $v' < v''$ , negativ, wenn  $v' > v''$ . Mithin bewirkt eine plötzliche Kompression, dass Substanz aus derjenigen Phase, in der sie das grössere Volumen, zu derjenigen Phase, in der sie das kleinere Volumen hat, transformiert wird. Z. B. bewirkt Kompression beim Gleichgewicht zwischen Eis und Wasser ( $v' < v''$ ) Verflüssigung, bei dem zwischen festem und flüssigem Schwefel ( $v' > v''$ ) Verfestigung.

Ist  $\gamma'$  negativ, so bleibt die Unterscheidung dieselbe, falls nur  $\gamma'x + \gamma''(1-x)$  positiv ist, d. h. falls

$$x > \frac{\gamma''}{\gamma'' - \gamma'}.$$

In dem Grenzfalle

$$x = \frac{\gamma''}{\gamma'' - \gamma'}$$

bewirkt eine hinreichend geringe Kompression  $\delta p$  keine Phasenänderung oder nur eine solche, welche mit  $\delta p$  verglichen von der zweiten Ordnung ist.

Ist dagegen

$$x < \frac{\gamma''}{\gamma'' - \gamma'},$$

so kehrt sich die Erscheinung um; eine Kompression bewirkt jetzt, dass Substanz von der Phase kleineren zu der grösseren Volumens

übergeht. Allgemein gesprochen, hängt im Falle  $\gamma' < 0$  die Wirkung einer plötzlichen Kompression von den Mengen  $x, 1 - x$  der beiden Komponenten des Komplexes ab.

Nach dem ersten Hauptsatz gilt mit Rücksicht auf Gl. (135)

$$\begin{aligned} du &= dq - pdv \\ &= \{x\gamma' + (1-x)\gamma''\}dT + \lambda dx - p \frac{\partial v}{\partial x} dx - p \frac{\partial v}{\partial T} dT. \end{aligned}$$

Da  $du$  ein vollständiges Differential und  $p$  im Zustande der Sättigung eine Funktion von  $T$  allein ist, schreiben wir die Integrabilitätsbedingung für die rechte Seite folgendermassen<sup>76)</sup>:

$$\gamma' - \gamma'' - p \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial T} = \frac{\partial \lambda}{\partial T} - \frac{dp}{dT} \frac{\partial v}{\partial x} - p \frac{\partial^2 v}{\partial x \partial T}$$

oder

$$\frac{\partial \lambda}{\partial T} - (\gamma' - \gamma'') = \frac{dp}{dT} \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{dp}{dT} (v' - v'').$$

Nach Gl. (138) wird hieraus

$$(139) \quad \frac{\partial \lambda}{\partial T} - \frac{\lambda}{T} = \gamma' - \gamma''.$$

Diese Formel ist von Clausius<sup>77)</sup> gegeben worden; noch einfacher wie auf dem angegebenen Wege folgt sie daraus, dass

$$\frac{dq}{T} \quad \text{d. h.} \quad \frac{x\gamma' + (1-x)\gamma''}{T} dT + \frac{\lambda}{T} dx$$

ein vollständiges Differential ist. Im folgenden Artikel werden von dieser Clausius'schen Formel eine Reihe wichtiger Anwendungen gegeben werden.

Ersetzen wir in der obigen Überlegung, welche zu Gl. (137) führte,  $v$  durch  $s$ , so erhalten wir für eine isothermische Zustandsänderung:

$$\left(\frac{dq}{ds}\right)_T = \frac{\lambda}{s' - s''}.$$

Es ist aber nach der Definition der Entropie  $dq/ds = T$ , so dass sich das einfache Resultat ergibt:

$$(140) \quad s' - s'' = \frac{\lambda}{T}.$$

Wir wollen nunmehr die Bedingung für das Gleichgewicht zweier Phasen oder, was auf dasselbe herauskommen wird, die Gleichung der Sättigungskurve  $\varphi(p, T) = 0$  in einer übersichtlichen Form aufstellen. Wenn die Masseneinheit des Stoffes von der niederen in die höhere Phase bei konstantem Druck und konstanter Temperatur übergeführt

76) Lord Kelvin, Edinb. Trans 20 (1851), p. 389; Phil. Mag. (4) 4 (1852), p. 174; sowie Clausius (s. folg. Anm.).

77) R. Clausius, Ann. Phys. Chem. 79 (1850), p. 368, 500.

wird, beträgt die dabei aufgenommene Wärmemenge  $T(s' - s'')$ ; die geleistete Arbeit ist  $p(v' - v'')$ . Nach dem ersten Hauptsatz wird daher die Änderung der inneren Energie der Masseneinheit:

$$u' - u'' = T(s' - s'') - p(v' - v''),$$

woraus

$$u' - Ts' + pv' = u'' - Ts'' + pv''.$$

Mit Rücksicht auf die Definition der thermodynamischen Potentiale können wir hierfür einfach schreiben:

$$(141) \quad \mathfrak{F}'_p = \mathfrak{F}''_p.$$

*Soll also Gleichgewicht zwischen beiden Phasen bestehen, so müssen die thermodynamischen Potentiale bei gegebenem Druck für beide Phasen einander gleich sein.* Da diese Potentiale als Funktionen von  $p$  und  $T$  zu denken sind, so liefert (141) zugleich die gesuchte Darstellung der Sättigungskurve in den Koordinaten  $p$  und  $T$ .

Es ist indessen zu der hier abgeleiteten Gleichheit noch folgendes zu bemerken. Die Definitionen der Energie und der Entropie enthalten je eine willkürliche Integrationskonstante (s. Nr. 4 und Nr. 11); infolge dessen wäre unsere obige Gleichung nur bis auf ein unbestimmtes Zusatzglied von der Form  $A + BT$  richtig, wenn es lediglich möglich wäre, Phasenänderungen auf diskontinuierlichem Wege vorzunehmen. Dem gegenüber zeigt die Theorie des kritischen Punktes (s. den folgenden Art.), dass man bei vielen, wenn nicht bei allen Stoffen von der einen zu der anderen Phase durch eine kontinuierliche Folge von Zustandsänderungen übergehen kann (nämlich auf einem Wege, welcher in der  $p, v$ -Ebene den kritischen Punkt umfasst). Es ist klar, dass auf diese Weise die Unbestimmtheit des Zusatzgliedes gehoben und unsere Gleichung als genau giltig erwiesen werden kann.

Die Sättigungskurve trennt solche Gebiete der  $(p, T)$ -Ebene, wo  $\mathfrak{F}'_p > \mathfrak{F}''_p$  von solchen Gebieten, wo  $\mathfrak{F}'_p < \mathfrak{F}''_p$  ist. Handelt es sich um ein System, in dem beide Phasen vorhanden sind, ohne dass die Gleichgewichtsbedingung erfüllt ist, so findet bei festgehaltenen Werten von  $p$  und  $T$  eine Umsetzung in dem Sinne statt, dass der Stoff derjenigen Phase zustrebt, in der der Wert von  $\mathfrak{F}$  der kleinere ist (vgl. Nr. 14c). Man kann hiernach im Sinne von Nr. 17c auch sagen: der Stoff ist in demjenigen Gebiet der  $(p, T)$ -Ebene, wo  $\mathfrak{F}'_p > \mathfrak{F}''_p$  ist, in der niederen Phase stabil, dagegen in demjenigen Gebiet, wo  $\mathfrak{F}'_p < \mathfrak{F}''_p$ , in der höheren Phase.

**25. Der Tripelpunkt.** Es sind viele Stoffe bekannt, welche in allen drei Aggregatzuständen, in der gasförmigen, flüssigen und festen Phase bestehen können. Man denke z. B. an Wasser. Fälle von

Koexistenz desselben Stoffes in drei verschiedenen Phasen, von denen z. B. zwei fest sind, bringt der nächste Artikel. Auch die folgenden Sätze gelten nicht nur für die drei Aggregatzustände, sondern für drei beliebige koexistierende Phasen.

$\mathfrak{F}_p, \mathfrak{F}'_p, \mathfrak{F}''_p$  mögen die Potentiale bei gegebenem Druck für die Masseneinheit in den drei Phasen bedeuten. Aus der vorigen Nr. folgt, dass der Stoff gleichzeitig in der zweiten und dritten Phase im Gleichgewicht sein kann, wenn Druck und Temperatur so beschaffen sind, dass sie der Gleichung  $\mathfrak{F}'_p = \mathfrak{F}''_p$  genügen, dass der Stoff gleichzeitig in der dritten und ersten Phase im Gleichgewichtszustande vorkommen kann, wenn die Gleichung  $\mathfrak{F}'''_p = \mathfrak{F}'_p$  erfüllt ist, und endlich in der ersten und zweiten Phase, wenn  $\mathfrak{F}'_p = \mathfrak{F}'''_p$  gilt. *Infolgedessen kann er in allen drei Phasen zugleich bestehen, wenn*

$$(142) \quad \mathfrak{F}'_p = \mathfrak{F}''_p = \mathfrak{F}'''_p.$$

Diese Doppelgleichung bestimmt die beiden Variablen  $p$  und  $T$  vollständig. Es giebt daher nur ein oder eine endliche Anzahl von Wertepaaren  $p, T$ , bei denen alle drei Phasen zugleich Bestand haben. In der  $pT$ -Ebene bestimmen diese Wertepaare ein oder mehrere Punkte. Dieselben heissen *Tripelpunkte*<sup>78)</sup>.

Bei Wasser giebt es einen Tripelpunkt für die Phasen der drei Aggregatzustände und dieser kann leicht experimentell untersucht werden<sup>79)</sup>. Hier werden die drei Kurven  $\mathfrak{F}'_p = \mathfrak{F}''_p$ ,  $\mathfrak{F}''_p = \mathfrak{F}'''_p$ ,  $\mathfrak{F}'''_p = \mathfrak{F}'_p$  als *Dampf-, Eis- und p*

*Rauhfrost-Kurve* bezeichnet. Alle drei Kurven schneiden sich notwendig in einem gemeinsamen Punkte, dem Tripelpunkte.

Konstruiert man die drei Kurven (Fig. 5) und bedenkt, dass diejenige Phase stabil ist, welcher der kleinste Wert von  $\mathfrak{F}$  zukommt,

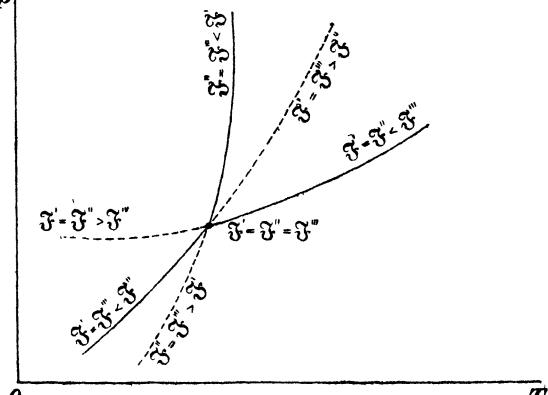


Fig. 5.

78) Die Möglichkeit des Tripelpunktes wurde von *Regnault* ausgesprochen (Paris, Mém. 16 (1847), p. 751) und seine Existenz von *James Thomson* nachgewiesen (Phil. Mag. (4) 47 (1874), p. 447).

79) Bei Wasser entspricht der Tripelpunkt einer Temperatur von  $0,0074^{\circ}\text{C}$ . und einem Druck von  $0,00614\text{ atm}$ .

so erkennt man, dass die punktierten Linien der Figur labilen und nur die ausgezogenen stabilen Zuständen entsprechen.

Die Verteilung dieser Kurven in der Nähe des Tripelpunktes<sup>80)</sup> kann dadurch untersucht werden, dass man ihre Schnittpunkte mit einer zur Axe  $OP$  parallelen Geraden bestimmt, die zu einer von der Temperatur des Tripelpunktes um den kleinen Betrag  $\Delta T$  abweichenden Temperatur gehört. Bedeutet  $\Delta p_{23}$  den Betrag, um welchen der Druck im Schnittpunkte jener Geraden mit der Trennungslinie  $\mathfrak{F}'_p = \mathfrak{F}'''_p$  von dem Druck im Tripelpunkte abweicht und haben  $\Delta p_{31}$ ,  $\Delta p_{12}$  die entsprechende Bedeutung für die anderen Trennungslinien, so gilt

$$\left(\frac{\partial \mathfrak{F}'_p}{\partial p} - \frac{\partial \mathfrak{F}'''_p}{\partial p}\right) \Delta p_{23} + \left(\frac{\partial \mathfrak{F}'_p}{\partial T} - \frac{\partial \mathfrak{F}'''_p}{\partial T}\right) \Delta T = 0$$

und zwei entsprechende Gleichungen für die Schnittpunkte unserer zu  $OP$  parallelen Geraden mit den beiden anderen Trennungslinien. Nun ist aber  $\partial \mathfrak{F}'/\partial p = v'$  das Volumen der Masseneinheit in der höchsten Phase etc.; substituiert man diesen Wert und addiert die drei genannten Gleichungen, so ergibt sich

$$(143) \quad (v'' - v''') \Delta p_{23} + (v''' - v') \Delta p_{31} + (v' - v'') \Delta p_{12} = 0.$$

Diese Gleichung ist der Gleichung von *Moutier*

$$(143') \quad (\Delta p_{31} - \Delta p_{23}) (v''' - v') = (\Delta p_{12} - \Delta p_{23}) (v'' - v')$$

äquivalent, der sich durch cyklische Vertausehung der Indices zwei gleichwertige Ausdrücke, z. B.

$$(143'') \quad (\Delta p_{12} - \Delta p_{31}) (v' - v'') = (\Delta p_{23} - \Delta p_{31}) (v''' - v'')$$

an die Seite stellen lassen. Ist  $v' > v'' > v'''$ , so folgt aus der letzten Gleichung wegen der entgegengesetzten Vorzeichen von  $v' - v''$  und  $v''' - v''$ , dass auch  $\Delta p_{12} - \Delta p_{31}$  und  $\Delta p_{23} - \Delta p_{31}$  entgegengesetzte Vorzeichen haben. Es liegt also  $\Delta p_{31}$  zwischen  $\Delta p_{12}$  und  $\Delta p_{23}$  und man hat die Regel: *Wenn man in der ( $p, T$ )-Ebene in der Nähe des Tripelpunktes eine Parallelle zur  $p$ -Axe zieht und sie zum Schnitt mit den drei Trennungskurven bringt, so entspricht der mittelste Schnittpunkt derjenigen Phasenänderung, die mit der grössten Volumänderung verbunden ist*<sup>81)</sup>.

Nehmen wir schliesslich einen Stoff, der in mehr als drei Phasen vorkommt, sagen wir z. B. in vier Phasen, so verlangt die Bedingung dafür, dass alle vier Phasen bei gleichem Druck und gleicher Tem-

80) Die folgenden Auseinandersetzungen gründen sich auf die Arbeiten von *J. Moutier*, Paris, Bull. soc. phil. (6) 13 (1876), p. 60; (7) 1 (1877), p. 7; 2 (1878), p. 247; 3 (1879), p. 233; 5 (1880), p. 31.

81) Im übrigen sei verwiesen auf *G. Kirchhoff*, Ann. Phys. Chem. 103 (1858), p. 206; *J. Moutier*, Ann. chim. phys. (5) 1 (1874), p. 343.

peratur nebeneinander möglich sind, dass die vier Potentiale  $\mathfrak{F}_p'$ ,  $\mathfrak{F}_p''$ ,  $\mathfrak{F}_p'''$ ,  $\mathfrak{F}_p^{IV}$  durch die Gleichung verknüpft sind:

$$\mathfrak{F}_p' = \mathfrak{F}_p'' = \mathfrak{F}_p''' = \mathfrak{F}_p^{IV}.$$

Da aber diese dreifache Gleichung nur zwei Variable  $p$  und  $T$  enthält, so ist es im allgemeinen unmöglich, ihr zu genügen und wir schliessen, dass im allgemeinen nicht mehr wie drei Phasen desselben Stoffes bei gleichem Druck und gleicher Temperatur koexistieren können.

Allgemein erkennen wir, solange wir es mit einem einzelnen Stoff zu thun haben: 1) Es können drei Phasen in einem oder mehreren Punkten der  $(p, T)$ -Ebene zusammen bestehen. 2) Zwei Phasen können längs einer oder mehrerer Linien der  $(p, T)$ -Ebene nebeneinander bestehen. 3) In allen übrigen Punkten der  $(p, T)$ -Ebene ist nur eine Phase im Gleichgewicht und zwar im stabilen Gleichgewicht nur in den Punkten gewisser Flächenräume, welche durch die unter 2) genannten Kurven begrenzt werden.

Im ersten Falle heisst das System *invariant*, da weder sein Druck noch seine Temperatur variiert werden können, ohne dass sich die Phasenzahl verringert. Im zweiten Falle nennt man das System *univariant*, da entweder  $p$  oder  $T$  geändert werden können, wenn nur die andere dieser beiden Variablen entsprechend so geändert wird, dass der Punkt  $(p, T)$  auf der vorgenannten Kurve verbleibt. Im dritten Falle spricht man von einem *bivarianten* System, da sowohl  $p$  wie  $T$  unabhängig von einander variiert werden dürfen, vorausgesetzt, dass der Punkt  $p, T$  nicht die Grenzen desjenigen Gebietes verlässt, in dem sich die betrachtete Phase im stabilen Gleichgewicht befindet.

Die Verallgemeinerung dieser Ergebnisse auf den Fall, wo eine Reihe von Stoffen an die Stelle des bisher betrachteten einzelnen Stoffes tritt, bildet die *Phasentheorie* von Gibbs, zu der wir nun übergehen.

**26. Gleichgewicht chemischer Systeme<sup>82)</sup>.** Unser System sei aus den Massen  $m_a, m_b, \dots, m_k$  von  $k$  verschiedenen Stoffen zusammengesetzt, die wir  $A, B, \dots, K$  nennen mögen, und stehe unter dem gleichmässigen Drucke  $p$ ; die gemeinsame Temperatur des Systems sei  $T$ . Wir setzen das System zunächst als homogene Mischung der  $k$  Stoffe voraus. Die gesamte Energie  $U$  hängt jetzt nicht nur von dem Gesamtvolumen  $V$  und der Entropie  $S$  ab, sondern auch von den Massen  $m_a, m_b, \dots, m_k$ . Man füge die Menge  $dm_k$  des Stoffes  $K$  hinzu und nenne den Zuwachs der gesamten Energie bei gleich blei-

82) J. W. Gibbs, Connect. Ac. Trans. 3 (1876—1878), p. 108, 343.

bender Grösse des Gesamtvolumens und der Entropie  $\mu_k dm_k$ ; dann wird  $\mu_k$  von Gibbs als das Potential des Stoffes  $K$  innerhalb des betrachteten chemischen Systems bezeichnet. Das Differential des Energieausdrucks wird nach dieser Einführung:

$$(144) \quad dU = TdS - pdV + \sum \mu dm$$

$$\frac{\partial U}{\partial S} = T, \quad \frac{\partial U}{\partial V} = -p, \quad \frac{\partial U}{\partial m} = \mu.$$

Betrachtet man verschiedene Systeme derselben Zusammensetzung, bei gleicher Temperatur, gleichem Druck und gleichen Verhältnissen der verschiedenen Bestandteile, so werden die Grössen  $U, S, V, m_a, \dots, m_k$  sämtlich der Gesamtmasse des betr. Systems proportional sein; es wird daher  $U$  eine homogene Funktion ersten Grades von  $S, V, m_a, \dots, m_k$  sein und nach dem Euler'schen Theorem über homogene Funktionen erhält man<sup>83)</sup>:

$$(145) \quad U = S \frac{\partial U}{\partial S} + V \frac{\partial U}{\partial V} + \sum m_k \frac{\partial U}{\partial m_k} = ST - pV + \sum m \mu.$$

Nach der Definition des thermodynamischen Potentials bei gegebenem Druck folgt für letzteres unmittelbar der einfache Ausdruck:

$$(146) \quad \mathfrak{F}_p = U - TS + pV = \sum m \mu.$$

Spezialisieren wir dies für den Fall eines einfachen Systems ( $k = 1$ ), so ergibt sich einfach  $\mathfrak{F}_p = m \mu$ ,  $\mathfrak{F}_p = \mu$ . Die Gibbs'schen Potentiale  $\mu$  erweisen sich also als Verallgemeinerungen des für die Masseneinheit eines chemisch einheitlichen Systems berechneten Potentials bei gegebenem Druck. Im allgemeinen Falle sind die Potentiale  $\mu$  Funktionen der Temperatur, des Druckes und der prozentualen Zusammensetzung des Systems, d. h. sie hängen nicht von den absoluten sondern nur von den verhältnismässigen Massen der Bestandteile ab.

Berechnet man  $dU$  aus Gleichung (145) und vergleicht diesen Wert mit (144), so ergibt sich:

$$(147) \quad SdT - Vdp + \sum m d\mu = 0.$$

83) Dies kann auch wie folgt bewiesen werden. Man nehme an, dass das Volumen, die Entropie sowie die Masse eines jeden Bestandteiles des Systems um den kleinen Bruchteil  $d\varepsilon$  ihrer ursprünglichen Beträge vergrössert wurden:

$$dV = Vd\varepsilon, \quad dS = Sd\varepsilon, \quad dm_k = m_k d\varepsilon.$$

Durch Einsetzen in (144) folgt alsdann

$$dU = (ST - pV + \sum \mu m) d\varepsilon.$$

Das so entstehende System ist dem ursprünglichen in allen Stücken gleich, nur dass seine Gesamtmasse im Verhältnis  $1 + d\varepsilon : 1$  grösser ist. Deshalb hat man  $U + dU = (1 + d\varepsilon) U$  oder  $dU = Ud\varepsilon$ . Aus den beiden angegebenen Werten von  $dU$  folgt durch Gleichsetzen der obige Ausdruck von  $U$ .

Die physikalische Bedeutung dieser Gleichung ist von *L. Natanson*<sup>84)</sup> und *J. E. Trevor*<sup>85)</sup> untersucht worden. Nach der Auffassung von *Trevor* stellt Gleichung (144) die Energieänderung eines chemischen Systems dar, soweit sie direkt von äusseren Einwirkungen herröhrt, und entsprechend bedeuten die einzelnen Terme in Gleichung (147) diejenigen Energieänderungen, die innerhalb des Systems bei äusseren Einwirkungen Platz greifen und sich wechselseitig kompensieren. Die einzelnen Terme der linken Seite von (147) können dann passend als diejenigen Energiemengen angesprochen werden, die während einer Temperatur- oder Druckänderung von dem einen Potential des Systems auf ein anderes transformiert werden.

Die Gleichungen dieser Nr. enthalten  $2k + 5$  Variable, nämlich:

$$U, S, V, m_a, m_b, \dots, m_k,$$

$$T, p, \mu_a, \mu_b, \dots, \mu_k;$$

andererseits erkennt man aus physikalischen Überlegungen, dass der Zustand des Systems durch  $k + 2$  Variable festgelegt ist. Wir werden jetzt zeigen, dass die Kenntnis eines geeigneten Funktionalausdruckes genügt, um die zugehörigen Werte der übrigen Variablen zu bestimmen.

In der That: sind z. B. die Massen  $m_a, \dots, m_k$ , das Volumen  $V$  und die Entropie  $S$  gegeben und ist der Ausdruck der inneren Energie in der Form

$$(148) \quad U = f(S, V, m_a, \dots, m_k)$$

bekannt, so bestimmen sich die übrigen Variablen durch die partiellen Differentialquotienten von  $U$  aus den Gleichungen (144).

Sind andererseits die Massen  $m_a, \dots, m_k$ , Volumen und Temperatur gegeben, so bildet man nach der Regel von Nr. 16 den Ausdruck

$$(149) \quad \mathfrak{F}_V = U - TS = f(T, V, m_a, \dots, m_k)$$

und erhält die Variablen  $S, p$  und  $\mu$  durch die Ableitungen:

$$(150) \quad S = -\frac{\partial \mathfrak{F}_V}{\partial T}, \quad p = -\frac{\partial \mathfrak{F}_V}{\partial V}, \quad \mu_i = -\frac{\partial \mathfrak{F}_V}{\partial m_i}.$$

Sind wiederum die Massen  $m_a, \dots, m_k$  und ausserdem Temperatur und Druck als unabhängige Variable anzusehen, so bildet man das bereits genannte thermodynamische Potential bei gegebenem Druck, nämlich:

$$(151) \quad \mathfrak{F}_P = U - TS + pV = \sum m \mu = f(T, p, m_a, \dots, m_k);$$

84) *L. Natanson*, Ann. Phys. Chem. 42 (1891), p. 178.

85) *J. E. Trevor*, J. physical Chem. (1897), p. 205—220.

die Variablen  $S$ ,  $V$  und  $\mu$  ergeben sich dann aus den Gleichungen

$$(152) \quad S = -\frac{\partial \mathfrak{F}_p}{\partial T}, \quad V = +\frac{\partial \mathfrak{F}_p}{\partial p}, \quad \mu_i = +\frac{\partial \mathfrak{F}_p}{\partial m_i}.$$

Sind endlich  $V$ ,  $T$  und die Potentiale  $\mu_a, \dots, \mu_k$  gegeben, so ist es notwendig und hinreichend, eine funktionale Beziehung zwischen  $T$ ,  $\mu_a, \dots, \mu_k$  und  $p$  zu kennen, sagen wir

$$(153) \quad p = \varphi(T, \mu_a, \dots, \mu_k);$$

alsdann bestimmen sich nämlich die übrigen Variablen nach Gleichung (147) durch die Formeln:

$$(154) \quad \frac{S}{V} = \frac{\partial p}{\partial T}, \quad \frac{m_i}{V} = \frac{\partial p}{\partial \mu_i}.$$

Die gleichen Beziehungen sind auch in dem Falle zu gebrauchen, wo an Stelle des Gesamtvolumens die Gesamtmasse  $\sum m_i$  gegeben ist. Denn in diesem Falle erhält man das Volumen aus der Gleichung:

$$(154') \quad V \sum \frac{\partial p}{\partial \mu_i} = \sum m_i.$$

Während wir bisher eine einzelne Phase eines chemischen Systems betrachteten, wollen wir jetzt die Bedingungen für das Gleichgewicht eines Komplexes verschiedener koexistierender Phasen  $\varphi', \varphi'', \dots, \varphi^{(n)}$  aufsuchen, deren jede aus allen oder aus einem Teil der  $k$  Stoffe  $A, B, \dots, K$  besteht. Wie in dem Beispiel der Aggregatzustände aus Nr. 24 besteht ein solcher Komplex aus verschiedenen diskreten Teilen, die sich ihrem physikalischen Zustande nach unterscheiden und im Gleichgewichtsfalle neben einander koexistieren können, ohne sich zu einer einzigen Phase zu vereinigen. Als Beispiel für koexistierende Phasen kann uns der Fall dienen, wo kohlensaurer Kalk, Kalk und freie Kohlensäure ( $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$ ) im Gleichgewicht stehen; wir haben hier *drei Phasen*, die aus den *zwei Bestandteilen*  $\text{CaO}$  und  $\text{CO}_2$  gebildet sind. Bei der Behandlung solcher Komplexe werden wir mit *Gibbs* von dem Einflusse der Gravitation, von capillaren Spannungen, elektrischen Kräften etc. absehen, werden das System als ein nach aussen abgeschlossenes betrachten und überdies voraussetzen, was keine Beeinträchtigung der Allgemeinheit ist, dass das System in eine unnachgiebige Hülle eingeschlossen ist.

In Nr. 24 fanden wir bei einem einzigen Stoff als Bedingung der Koexistenz zweier Phasen, dass ausser Temperatur und Druck die thermodynamischen Potentiale  $\mathfrak{F}_p$  für beide Phasen gleich sein mussten. Bei mehreren Stoffen verallgemeinert sich diese Bedingung in der Weise, dass an die Stelle von  $\mathfrak{F}_p$  die *Gibbs'schen* Potentiale  $\mu$  treten, die ja für den Fall eines einzelnen Stoffes in jenes Potential  $\mathfrak{F}_p$  über-

gehen. Genauer gesagt: Wenn derselbe Stoff (z. B.  $K$ ) in irgend zwei Phasen (z. B.  $\varphi'$  und  $\varphi''$ ) vorkommt und wenn  $\mu'_k$  und  $\mu''_k$  seine Potentiale in diesen Phasen bedeuten, dann ist für das Gleichgewicht der beiden Phasen erforderlich, dass

$$(155) \quad \mu'_k = \mu''_k;$$

ausserdem muss auch jetzt Druck und Temperatur in allen Phasen gleich sein.

Zum Beweise bildet *Gibbs* die Variation  $\delta U$  der Energie für die Summe der verschiedenen Phasen  $\varphi', \varphi'', \dots$ , nämlich

$$\begin{aligned} \delta U = & T' \delta S' - p' \delta V' + \sum \mu' \delta m' \\ & + T'' \delta S'' - p'' \delta V'' + \sum \mu'' \delta m'' \\ & + \dots \end{aligned}$$

Diese Variation muss (vgl. Nr. 17a) positiv sein oder verschwinden für alle Änderungen der Variablen, welche die gesamte Entropie des Systems, das Gesamtvolumen und die Gesamtmasse jedes einzelnen Bestandteiles unverändert lassen; also unter den Bedingungen

$$\begin{aligned} \delta S' + \delta S'' + \dots &= 0, \\ \delta V' + \delta V'' + \dots &= 0, \\ \dots &\dots \dots \dots \\ \delta m'_k + \delta m''_k + \dots &= 0. \end{aligned}$$

Alsdann ergiebt sich aber mit Notwendigkeit:

$$T' = T'' = \dots, \quad p' = p'' = \dots, \quad \mu'_k = \mu''_k \dots$$

Es entsteht nun die Frage nach der grössten Zahl der Phasen, die aus einer bestimmten Anzahl von Bestandteilen gebildet werden können und deren jede mit jeder anderen im Gleichgewicht stehen kann.

Wir haben gezeigt

1) dass die Existenz irgend einer Phase eine Beziehung zwischen Druck, Temperatur und den Potentialen der chemischen Komponenten des Systems mit sich bringt (Gl. (153));

2) dass wenn verschiedene Phasen dieselbe Komponente enthalten und im Gleichgewicht stehen, die Potentiale der Komponenten in allen Phasen dieselben sein müssen (Gl. 155). Endlich

3) dass Druck und Temperatur in allen Phasen beim Gleichgewichtszustande gleich sein müssen.

Hat man nun  $k$  Komponenten, so wird die Zahl der verschiedenen Phasen, die im Gleichgewicht neben einander bestehen können, durch die Anzahl der Gleichungen von der Form

$$p = \varphi(T, \mu_a, \dots, \mu_k)$$

gegeben, die durch *dieselben* Werte der Variablen  $p$ ,  $T$ ,  $\mu_a, \dots, \mu_k$  befriedigt werden können. Durch blosse Abzählung der Variablen folgt nun:

1) Es können nicht mehr als  $k + 2$  Phasen im Gleichgewicht neben einander bestehen, weil sonst die Zahl der Gleichungen die Zahl der willkürlichen Variablen übertreffen würde.

2) Wenn  $k + 2$  Phasen tatsächlich koexistieren, so bestimmen die Gleichgewichtsbedingungen die Werte der Variablen vollständig; daher kann dieser Fall nur eintreten, wenn Druck, Temperatur sowie die Potentialwerte  $\mu$  je einen oder mehrere bestimmte diskrete Werte haben. Solch ein System heisst ein *invariantes*, weil keine Zustandsänderung vorgenommen werden kann, ohne dass das Gleichgewicht einer oder mehrerer Phasen unmöglich wird. Der fragliche Zustand wird als *(k + 2)-facher Punkt* oder auch als *Multipelpunkt* bezeichnet. Der Tripelpunkt der vorhergehenden Nr. bildet die Spezialisierung für  $k = 1$ .

3) Bestehen nur  $k + 1$  Phasen neben einander, so besitzt das System noch einen Grad der Freiheit und heisst *univariant*. Giebt man entweder Druck oder Temperatur, so sind die Gleichgewichtswerte der übrigen Variablen dadurch vollständig bestimmt.

4) Wenn  $k$  Phasen koexistieren, hat das System zwei Grade der Freiheit und heisst *bivariant*. Jetzt können sowohl Druck als Temperatur willkürlich vorgeschrieben werden.

5) Wenn weniger als  $k$  Phasen im Gleichgewicht sind, nämlich etwa  $i$ , so heisst das System *multivariant* und die Anzahl der Freiheitsgrade beträgt  $k + 2 - i$ .

Diese Sätze bilden die *Phasenregel von Gibbs*<sup>86)</sup>. Dass die Regel auf wirkliche chemische Prozesse anwendbar ist, ist durch experimentelle Untersuchungen sicher gestellt.

Wenn eine Komponente in einer besonderen Phase gänzlich fehlt, so verlangt der Schluss, der oben zu Gl. (155) führte, dass das Potential dieser Komponente in denjenigen Phasen, an denen sie beteiligt ist, kleiner sein muss, als das Potential sein würde, wenn die Komponente in derjenigen Phase, wo sie fehlt, in einer unendlich kleinen Menge anwesend wäre. Man kann beweisen, dass die Regel über die Anzahl der möglichen Phasen durch die Abwesenheit einer Komponente in einer oder mehreren Phasen nicht hinfällig wird. Hinsichtlich der Unbestimmtheit, die vermöge der unbestimmten Integra-

86) Einen möglichst allgemein gehaltenen Beweis giebt C. H. Wind, Ztschr. phys. Chem. 31 (1899), Jubelband für Van 't Hoff p. 390.

tionskonstanten in den Ausdrücken für Energie und Entropie verursacht wird, gilt dasselbe wie in Nr. 24. Wenn zwei verschiedene Phasen durch eine *kontinuierliche* Folge von Zustandsänderungen mit einander verbunden werden können, fällt die Unbestimmtheit fort.

Es kommt indessen öfters vor, dass Stoffe neben einander auch dann Bestand haben können, wenn die Gleichgewichtsbedingungen der „klassischen“ oder konventionellen Thermodynamik umkehrbarer Vorgänge überhaupt nicht genau erfüllt sind. So kann Wasserstoff und Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur gemischt werden, ohne dass sie sich vereinigen, während sich unter der Wirkung eines elektrischen Funkens die beiden Bestandteile explosiv vereinigen. Solche Fälle eines „falschen Gleichgewichtes“ sind von *Duhem*<sup>87)</sup> durch die Annahme eines Widerstandes erklärt, ähnlich dem Reibungswiderstande der Statik, welcher dem Übergange der Komponenten von einer Phase in die andere entgegenwirkt. Ist der Potentialunterschied des Stoffes in den beiden Phasen kleiner als der Grenzwert der Reibung, so tritt kein Übergang ein; ist der Potentialunterschied grösser, so bricht das falsche Gleichgewicht zusammen. Wird der Potentialunterschied dem Vorzeichen nach umgekehrt, so wirkt die „Reibung“ im entgegengesetzten Sinne. Eine Trennungskurve für ein wahres Gleichgewicht, wie sie bei nicht vorhandener Reibung gelten würde, wird beiderseits von einem Gebiete falschen Gleichgewichtes begleitet. Überschreitet der den Zustand des Systems repräsentierende Punkt gerade dieses Gebiet, so kann es vorkommen, dass eine Explosion stattfindet. Wie *Duhem* gezeigt hat, lassen die Bedingungen, unter denen dies zu erwarten ist, eine einfache geometrische Deutung zu.

Ein weiteres interessantes Feld der Untersuchung bilden die Reziprozitätssätze, die man erhält, wenn man die verschiedenen Ausdrücke für die zweiten Differentialquotienten der Funktion  $\mathfrak{F}_p$  einander gleichsetzt, d. h. die Bedingung dafür hinschreibt, dass  $d\mathfrak{F}_p$  ein vollständiges Differential ist. Man erhält so aus (152)

$$(156) \quad \frac{\partial S}{\partial p} = - \frac{\partial V}{\partial T}, \quad (157) \quad \frac{\partial S}{\partial m} = - \frac{\partial \mu}{\partial T},$$

$$(158) \quad \frac{\partial V}{\partial m} = \frac{\partial \mu}{\partial p}, \quad (159) \quad \frac{\partial \mu_1}{\partial m_2} = \frac{\partial \mu_2}{\partial m_1} \text{ etc.}$$

Gl. (158) wurde von *Gibbs* benutzt; Gl. (159) ist von *W. Lash Miller*<sup>88)</sup> studiert, im Zusammenhang mit dem Dampfdruck, dem Siedepunkt und Schmelzpunkt von ternären Mischungen.

87) *P. Duhem*, Théorie thermodynamique de la viscosité etc. Paris 1896; Traité élémentaire de méc. chim. Paris 1897, tome 1, livre 2, p. 201—293.

88) *W. Lash Miller*, J. physical Chem. 1 (1897), p. 633—642.

**27. Thermodynamik des galvanischen Elementes**<sup>89)</sup>. Die Anwendung der Thermodynamik auf das galvanische Element wurde zuerst von Lord Kelvin<sup>90)</sup> vorgeschlagen, indessen verdankt man die strenge Durchführung der Theorie Helmholtz<sup>91)</sup> und seinen Nachfolgern. Um den Gegenstand unter den Gesichtspunkt der Thermodynamik umkehrbarer Vorgänge<sup>92)</sup> zu bringen, muss man langsame Vorgänge mit schwachem Strom betrachten, bei denen die nicht umkehrbare Verwandlung von Arbeit in Wärme, die beim Durchgang des Stromes durch einen unvollkommenen Leiter stattfindet, zu vernachlässigen ist; man definiert daher ein *umkehrbares Element* dahin, dass sein physikalischer und chemischer Zustand der ursprüngliche wird, wenn man eine Elektrizitätsmenge  $m$  das eine Mal in der einen Richtung durch das Element hindurchgehen lässt, und dann die gleiche Menge in der entgegengesetzten Richtung hindurchschickt.

Der Zustand des Elements hängt daher von denselben Variablen (Temperatur, Druck etc.) ab, welche die sonstigen Systeme der Thermodynamik kennzeichnen, zu denen hier noch die Variable  $m$  hinzukommt;  $m$  bedeutet dabei die gesamte, mit geeignetem Vorzeichen versehene Elektrizitätsmenge, die durch das Element in der positiven Richtung von einer gegebenen Anfangszeit an hindurchgeflossen ist.  $E$  sei die elektromotorische Kraft und es werde der Zuwachs  $dm$  positiv gerechnet, wenn die Elektrizität im Elemente von der negativen zur positiven Elektrode strömt. Sind die Elektroden beispielsweise mit einem Motor verbunden, so wird die Elektrizitätsmenge  $dm$ , indem sie von der positiven zu der negativen Elektrode übergeht, die äussere Arbeit  $Edm$  verrichten. Es entspricht daher der allgemeinen Koordinate  $m$  als zugehörige allgemeine Kraftkomponente  $E$ ;  $m$  und  $E$  spielen hier dieselbe Rolle wie Volumen und Druck in den gewöhnlichen thermodynamischen Gleichungen.

Wenn der Zustand des Elementes nur von zwei Variablen, z. B. den Werten von  $T$  und  $m$  abhängt, haben wir

$$(160) \quad dU = TdS - Edm;$$

bilden wir das thermodynamische Potential  $\mathfrak{F}_m$ , welches hier durch  $\mathfrak{F}_m = U - TS$  zu definieren ist, so wird

$$d\mathfrak{F}_m = - SdT - Edm.$$

89) E. F. J. Love, Thermodynamics of the voltaic cell, Austral. Assoc. Rep. Sydney 1898.

90) Lord Kelvin, Phil. Mag. (4), 2 (1851), p. 429; Papers 1, p. 472.

91) H. v. Helmholtz, Berl. Ber. 1882, pp. 22, 825; 1883, p. 647; 1887, p. 749; Abhdlg. 2, 3.

92) F. Braun, Ann. Phys. Chem. 5 (1878), p. 182.

Hieraus folgt, da  $d\mathfrak{F}_m$  ein vollständiges Differential ist, mit Rücksicht auf (160):

$$(161) \quad \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_m = \left(\frac{\partial S}{\partial m}\right)_T = \frac{1}{T} \left( \left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_T + E \right).$$

Mit Benutzung eines neuen Zeichens  $\lambda$  erhält man:

$$(162) \quad \lambda = - \left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_T = E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_m.$$

Das Interesse dieser Gleichung, welche als *Helmholtz'sche Gleichung* bekannt ist, liegt in der physikalischen Bedeutung von  $\lambda$ .  $\lambda$  bedeutet nämlich den Verlust an innerer Energie infolge von chemischen Umsetzungen, die in dem Stromkreise bei festgehaltener Temperatur von der Einheit der hindurchgehenden Elektrizitätsmenge bewirkt werden. Diese Energieänderung ist genau ebenso gross, als ob dieselben Mengen der verschiedenen im Element vorhandenen Stoffe dieselben Reaktionen unter irgend welchen anderen Umständen eingingen, wobei sich die Energie als Wärme entwickeln würde. Da nun die Mengen der verschiedenen Stoffe, welche sich verbinden, wenn der Strom Eins während der Zeit Eins durch das Element fliesst, die elektrochemischen Äquivalente dieser Stoffe genannt werden, so können wir sagen:  $\lambda$  ist gleich der algebraischen Summe der Bildungswärmen für je ein elektrochemisches Äquivalent der in der Zelle wirksamen Stoffe (die Bildungswärmen natürlich in Arbeitseinheiten gerechnet).

In dem (durch eine Gasbatterie realisierten) Falle, wo die Zelle eine Ausdehnung eines Stoffes unter äusserem Druck bewirkt, ist Gl. (160) zu ersetzen durch:

$$dU = TdS - Edm - pdV;$$

das thermodynamische Potential bei gegebenem Druck lautet jetzt

$$\mathfrak{F}_{m,p} = U - TS + pV$$

und liefert

$$d\mathfrak{F}_{m,p} = - SdT - Edm + Vdp.$$

Wegen der Integrabilitätsbedingung haben wir jetzt

$$(163) \quad - \frac{\partial E}{\partial p} = \frac{\partial V}{\partial m}, \quad \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial m}, \quad - \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial p}.$$

Die erste dieser Gleichungen zeigt, dass die elektromotorische Kraft einer Zelle mit dem Druck wächst oder abnimmt, je nachdem das Volumen der Zelle durch die Erzeugung des elektrischen Stromes verkleinert oder vergrössert wird.

Da nach dem *Faraday'schen Gesetz der Elektrolyse*  $\partial V / \partial m$  konstant ist, hat man

$$\frac{\partial V}{\partial m} = \frac{V_0 - V_1}{m},$$

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 monocyklischer und verwandter Systeme beruht, röhrt 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 variiierenden 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  $dU$ . Andrerseits 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.

$$(167) \quad \left\{ \begin{array}{l} \delta \int_{t_1}^{t_2} 2L dt = \left[ \sum m(\dot{x}\delta x + \dot{y}\delta y + \dot{z}\delta z) \right]_{t_1}^{t_2} \\ \qquad + \int_{t_1}^{t_2} \left\{ \delta L - \sum m(\ddot{x}\delta x + \ddot{y}\delta y + \ddot{z}\delta z) \right\} dt. \end{array} \right.$$

Nach dem *D'Alembert'schen Prinzip* ist aber

$$\sum m(\ddot{x}\delta x + \ddot{y}\delta y + \ddot{z}\delta z) + \sum \left( \frac{\partial V}{\partial x} \delta x + \frac{\partial V}{\partial y} \delta y + \frac{\partial V}{\partial z} \delta z \right) = 0;$$

da nun  $V$  sowohl von den kontrollierbaren wie von den molekularen Koordinaten abhängt, kann man mit Rücksicht auf (166) statt (167) schreiben:

$$(167') \quad \left\{ \begin{array}{l} \delta \int_{t_1}^{t_2} 2L dt = \left[ \sum m(\dot{x}\delta x + \dot{y}\delta y + \dot{z}\delta z) \right]_{t_1}^{t_2} \\ \qquad + \int_{t_1}^{t_2} (\delta L + \delta V - \sum \frac{\partial V}{\partial p} \delta p) dt. \end{array} \right.$$

In der Thermodynamik vernachlässigt man allgemein die kinetische Energie der sichtbaren Bewegung eines Körpers, d. h. die kinetische Energie, die der Änderung der kontrollierbaren Koordinaten entspricht. Schliessen wir uns dem an, so wird

$$\sum \frac{\partial V}{\partial p} \delta p = -\delta W,$$

wo  $\delta W$  die gesamte äussere Arbeit bedeutet, die bei einer Veränderung der kontrollierbaren Koordinaten geleistet wird. Nach dem ersten Hauptsatz gilt aber

$$\delta Q = \delta U + \delta W = \delta L + \delta V + \delta W.$$

Mithin ergibt sich aus (167')

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} 2L dt = \left[ \sum m(\dot{x}\delta x + \dot{y}\delta y + \dot{z}\delta z) \right]_{t_1}^{t_2} + \int_{t_1}^{t_2} \delta Q dt.$$

Setzt man noch das Zeitintervall  $t_2 - t_1$  gleich  $ni$ , unter  $n$  eine ganze Zahl verstanden, und deutet man die Bildung von Mittelwerten durch einen über dem fraglichen Buchstaben angebrachten Strich an, so folgt

$$(168) \quad \text{oder} \quad \delta(2ni\bar{L}) = \left[ \sum m(\dot{x}\delta x + \dot{y}\delta y + \dot{z}\delta z) \right]_{t_1}^{t_2} + ni\bar{\delta Q}$$

$$\frac{\bar{\delta Q}}{\bar{L}} = \delta \log(i\bar{L})^2 - \frac{[\sum m(\dot{x}\delta x + \dot{y}\delta y + \dot{z}\delta z)]_{t_1}^{t_2}}{ni\bar{L}}.$$

Wir wollen nun als Definition einer quasiperiodischen Molekularbewegung festsetzen: *i soll so gewählt werden können, dass*

$$(169) \quad \frac{[\sum_m (\dot{x} \delta x + \dot{y} \delta y + \dot{z} \delta z)]_{t_1}^{t_2}}{n i \bar{L}}$$

*entweder gleich Null wird oder unbegrenzt abnimmt, wenn man n unbegrenzt wachsen lässt; i definieren wir in diesem Falle als Quasi-Periode des Systems.* Trifft unsere Bedingung zu, so gilt einfach

$$(170) \quad \frac{\delta \bar{Q}}{\bar{L}} = \delta \log (i \bar{L})^2.$$

Folgen die Quasi-Perioden rasch aufeinander, während die Änderungen der kontrollierbaren Koordinaten und der Wärmefluss hinreichend langsam vor sich gehen, so kann man  $\delta Q$  an Stelle von  $\delta \bar{Q}$  schreiben. Die vorige Gleichung sagt nun aus, dass  $\bar{L}$  ein integrierender Nenner von  $\delta Q$  ist und ist mithin dem thermodynamischen Satze analog, dass  $T$  ein integrierender Nenner von  $\delta Q$  ist. Manche physikalische Überlegungen lassen es glaubhaft erscheinen, dass die absolute Temperatur eines und desselben Körpers dauernd der kinetischen Energie seiner Moleküle proportional sei; wenn dies allgemein richtig wäre, so würde Gl. (170) sich mit dem *zweiten Hauptsatz der Thermodynamik* decken.

Man beachte, dass die Endgleichung (170) unabhängig von  $n$  ist und daher durch Vergrösserung von  $n$  nicht geändert wird, dass man ferner statt  $i$  irgend ein Vielfaches von  $i$  setzen kann, ohne den Wert von  $\delta \log (i \bar{L})^2$  zu beeinflussen, so dass eine genaue Kenntnis von  $i$  nicht erforderlich ist. Unzweifelhaft liegt in der Definition von  $i$  eine begriffliche Schwierigkeit<sup>105)</sup>. Im Falle der monocyklischen Systeme (s. u.) oder rein periodischer Bewegungen ist die Bedeutung von  $i$  leicht zu verstehen; nicht so in allgemeineren Fällen.

Die Annahme der Quasi-Periodizität in der obigen Form lässt sich allgemein rechtfertigen, wenn man es mit einem System zu thun hat, welches nach der Ausdrucksweise von Boltzmann „molekular ungeordnet“ ist. Bei der stationären Bewegung eines solchen Systems sind entgegengesetzte Geschwindigkeitsrichtungen gleich wahrscheinlich; überdies führt der Umstand, dass die Bewegungen der einzelnen Moleküle unkontrollierbar sind, zu dem Schlusse, dass bei allen in Wirklichkeit vorkommenden Lagenänderungen die Verschiebungen

105) Am deutlichsten spricht sich Clausius hierüber in der Arbeit: Über einen neuen mechanischen Satz, Bonn. Ber. (1873), p. 137; Ann. Phys. Chem. 150 (1873), p. 106; Phil. Mag. (4) 46 (1873), p. 236, aus.

$\delta x, \delta y, \delta z$  unabhängig sind von den Geschwindigkeitskomponenten  $\dot{x}, \dot{y}, \dot{z}$ <sup>106</sup>). Alsdann ist  $\sum m(\dot{x}\delta x + \dot{y}\delta y + \dot{z}\delta z)$  eine Grösse, die mit der Zeit fluktuiert und im Mittel Null ist; die Fluktuationen, die den Bewegungsänderungen der einzelnen Moleküle entsprechen, werden klein sein und werden in der Zeit nicht systematisch anwachsen. Nimmt man also die Zeit  $n_i$  hinreichend gross im Verhältnis zu derjenigen Zeit  $i$ , in der sich diese Fluktuationen abspielen, so kann man in der That behaupten, dass der Ausdruck (169) beliebig klein gemacht werden kann. Man bemerke noch, dass der Begriff der Unkontrollierbarkeit die Annahme einschliesst, dass die Molekularbewegungen sehr rasche sind und dass die Zeitintervalle, die wir bei den Zustandsänderungen des Körpers als Ganzes zu betrachten haben, gross sind gegenüber der Zeit der Fluktuation der Molekularbewegungen.

**30. Monocyklische Systeme.** Ganz ähnliche Folgerungen hat Helmholtz<sup>102</sup>) aus der Betrachtung der monocyklischen Systeme abgeleitet.

Ein System heisst monocyklisch oder polycyklisch, wenn es eine oder mehrere in sich zurücklaufende Bewegungen enthält, entsprechend einer oder mehreren „eyklischen“ Koordinaten. Die besonderen Eigenschaften, die einer cyklischen Koordinate zukommen, sind folgende:

1) Die kinetische und potentielle Energie hängt nicht von den cyklischen Koordinaten  $q_b$  selbst ab; in die kinetische Energie gehen nur die Geschwindigkeitskoordinaten  $\dot{q}_b$  ein.

2) Bei Zustandsänderungen des Systems sind die Geschwindigkeiten der nichtcyklischen kontrollierbaren Koordinaten ( $q_a$ ), sowie die Beschleunigungen der cyklischen und nichtcyklischen Koordinaten klein.

Bedeutet  $H$  die Lagrange'sche Funktion  $H = L - V$ , so geben die allgemeinen Lagrange'schen Gleichungen:

$$P = \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial H}{\partial \dot{q}} \right) - \frac{\partial H}{\partial q}$$

für die allgemeinen Kraftkoordinaten  $P_b$  auf Grund der Festsetzungen 1) und 2):

$$(171) \quad P_b = \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial H}{\partial \dot{q}_b} \right) = \frac{dp_b}{dt},$$

wo  $p_b$  die zu  $q_b$  gehörige allgemeine Impulskoordinate ist.

106) Hätte man es andererseits in der Hand die Bewegungen der einzelnen Moleküle in dem Sinne zu beeinflussen, dass ihre Verschiebungen in Beziehung treten zu ihren Geschwindigkeiten, so würde ersichtlich die gesamte Energie der Molekularbewegung in mechanische Energie verwandelt werden können und der zweite Hauptsatz würde hinfällig werden.

Infolgedessen wird die an den Koordinaten  $q_b$  geleistete Arbeit

$$(172) \quad dQ = \Sigma P_b \dot{q}_b dt = \Sigma \dot{q}_b \frac{dp_b}{dt} dt = \Sigma \dot{q}_b dp_b$$

und der cyklische Teil der kinetischen Energie lautet als homogene Funktion der Geschwindigkeitskoordinaten:

$$2L_b = \Sigma \dot{q}_b p_b.$$

Für ein monocyklisches System gilt insbesondere:

$$dQ = \dot{q}_b dp_b, \quad 2L_b = \dot{q}_b p_b,$$

woraus man schliesst

$$(173) \quad \frac{dQ}{\dot{q}_b} = dp_b \quad \text{sowie} \quad \frac{dQ}{L_b} = 2d(\log p_b).$$

Es sind also sowohl  $\dot{q}_b$  wie  $L_b$  integrierende Nenner von  $dQ$ . Dies entspricht der bekannten Thatsache, dass ein Differentialausdruck stets unendlich viele integrierende Faktoren zulässt, wenn er einen solchen Faktor besitzt. So ist auch in der Thermodynamik die Temperatur nicht der einzige integrierende Nenner von  $dQ$ . *Helmholtz* betont daher, dass der zweite Hauptsatz nicht durch die Angabe erschöpft wird, dass  $dQ$  überhaupt einen integrierenden Nenner besitzt; vielmehr ist in die Aussage des zweiten Hauptsatzes aufzunehmen, dass der integrierende Nenner die Eigenschaft der Temperatur besitze, die in dem Satze enthalten ist, dass „Wärme von dem wärmeren nach dem kälteren Körper überzugehen strebt“.

In dem allgemeinen Fall eines polycyklischen Systems wird  $dQ$  im allgemeinen keinen integrierenden Nenner besitzen, es sei denn, dass besondere Bedingungen erfüllt sind. Eine solche Bedingung wäre die folgende: Man nehme hinsichtlich der Zustandsänderungen des Systems an, dass die cyklischen Geschwindigkeitskoordinaten beständig ihren Anfangswerten proportional sind. Bezeichnet man den Proportionalitätsfaktor mit  $n$  und deutet Anfangswerte durch den Index  $^0$  an, so wird

$$\dot{q}_b = n \dot{q}_b^0, \quad p_b = n p_b^0, \quad L = n^2 L^0,$$

wobei jetzt  $n$  die einzige Variable ist, und

$$dQ = \Sigma n \dot{q}_b^0 d(n p_b^0) = n d n \Sigma \dot{q}_b^0 p_b^0 = 2 n d n L^0,$$

mithin

$$(174) \quad \frac{dQ}{L} = 2 d \log n.$$

Diese Gleichung steht wieder in Übereinstimmung mit dem zweiten Hauptsatz und den Überlegungen von *Clausius* und *Szily*.

Eine andere Ableitung desselben Resultats giebt *J. J. Thomson*<sup>107)</sup>. Bei dieser scheinen die notwendigen Voraussetzungen die folgenden zu sein:

1) Die kinetische Energie enthält keine Produkte  $\dot{q}_a \dot{q}_b$  von kontrollierbaren in unkontrollierbare Geschwindigkeitskoordinaten, sie ist vielmehr von der Form  $L = L_a + L_b$ .

2) Wenn die kinetische Energie der Molekularbewegung  $L$ , eine der kontrollierbaren Koordinaten  $q_a$  enthalten sollte, so muss dieses in einem dem ganzen Ausdruck  $L_b$  gemeinsamen Faktor geschehen, oder mit anderen Worten,  $L_b$  muss die Form haben  $f(q_a) \cdot \varphi(q_b)$ . Träfe dieses nämlich nicht zu, so würden die wahrnehmbaren Erscheinungen von einzelnen Molekülgruppen mehr wie von anderen beeinflusst werden.

**31. Mechanische und statistische Bilder.** Eine Anzahl von Beispielen für monocyklische Systeme sind von *Boltzmann*<sup>108)</sup> u. a. angegeben. Ein Watt'scher Regulator an der Dampfmaschine ist ein einfaches Beispiel dieser Art, aber eine noch einfachere Verwirklichung eines monocyklischen Systems liefert eine Welle mit einem radial von ihr auslaufenden Arm, beide massenlos gedacht. Auf diesem Arm kann ein Knopf von der Masse  $m$  entlanggleiten und die Lage des Knopfes lässt sich durch einen in geeigneter Weise über eine Rolle geführten Faden regulieren oder „kontrollieren“ (vgl. den mittleren Teil der Fig. 6). Den Abstand  $r$  des Knopfes von der Wellenmittellinie hat man als die kontrollierbare Koordinate anzusehen, der Umdrehungswinkel  $\theta$  der Welle bildet die cyklische Koordinate. Man zeigt leicht, dass für langsame Bewegungen des Knopfes, bei denen die kinetische Energie der radialen Bewegung vernachlässigt werden kann:

$$\frac{dQ}{L} = 2d \log(r^2\theta),$$

wo  $dQ$  die an der Koordinate  $\theta$  geleistete Arbeit bezeichnet. Bedeutet  $p$  den zu  $\theta$  gehörigen Drehimpuls,  $i$  die Dauer einer vollen Umdrehung, so ist die rechte Seite gleich  $d \log(p^2)$ ; dafür kann man auch, da  $r^2\theta = 2L/m\theta = Li/m\pi$  ist, schreiben  $d \log(iL)^2$ . Die erstere Schreibweise entspricht den Entwickelungen von Nr. 30, die letztere denen von Nr. 29.

107) *J. J. Thomson*, Applications of Dynamics chap. VI, p. 94 der engl. Ausgabe.

108) *L. Boltzmann*, J. f. Math. 98 (1885), p. 85; Vorlesungen über Maxwell's Theorie, 1, Leipzig 1891, p. 8—23.

Eine Abänderung<sup>109)</sup> dieses Mechanismus entsteht, wenn man die Welle mit zwei Scheiben *C* und *D* versieht, welche nacheinander in Berührung mit zwei Scheiben *A* und *B* gebracht werden können (vgl. Fig. 6). Die Scheiben *A* und *B* mögen sich mit den unveränderlichen Winkelgeschwindigkeiten  $\omega_1$  und  $\omega_2$  umdrehen und übertragen, wenn sie nach einander mit den Scheiben *C* oder *D* in Berührung sind, diese Geschwindigkeiten auf die Welle. Dieses System kann man ein genaues Gegenstück eines Carnot'schen Kreisprozesses ausführen lassen, wobei die Scheiben *A* und *B* die Rolle von Quelle und Kühler, die Winkelgeschwindigkeit die Rolle der Temperatur, und der zugehörige Drehimpuls die Rolle der Entropie spielt. Den Isothermen des Kreisprozesses, längs denen der Arbeitsstoff in Berührung mit

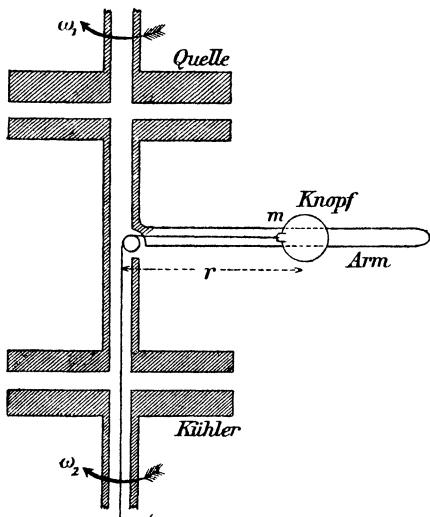


Fig. 6.

Quelle oder Kühler ist, entsprechen hier diejenigen Vorgänge, bei denen die Welle gleichförmig rotiert und sich bezw. mit ihrer oberen oder unteren Scheibe gegen *A* oder *B* gegenlegt, während gleichzeitig der Drehimpuls mit der Stellung des Knopfes sich verändert. Den adiabatischen Linien des Kreisprozesses entspricht die freie Umdrehung der Welle, welche bei konstantem Drehimpuls verläuft, während gleichzeitig die Winkelgeschwindigkeit von  $\omega_1$  nach  $\omega_2$  abnimmt oder umgekehrt von  $\omega_2$  bis  $\omega_1$  zunimmt, in dem Maasse wie der Knopf an seiner Führung entlang gleitet. Sind  $Q_1$  und  $Q_2$  die Energiemengen, die das System von der schneller laufenden Scheibe aufnimmt oder die es an die langsamer laufende abgibt, so lässt sich zeigen, dass  $Q_1/\omega_1 = Q_2/\omega_2$ , entsprechend der thermodynamischen Gleichung  $Q_1/T_1 = Q_2/T_2$ .

Boltzmann<sup>110)</sup> hat ferner gezeigt, dass man von einem einzelnen Teilchen ausgehend, dessen Bewegung monocyklische Eigenschaften nicht zu haben braucht, allemal ein monocyklisches System konstruieren kann, indem man eine grosse Anzahl solcher Teilchen oder Körper hintereinander anordnet.

109) G. H. Bryan, Rep. Brit. Assoc. 1891 p. 108.

110) L. Boltzmann, J. f. Math. 98, (1885) p. 68.

Z. B. ist ein einzelnes Teilchen, welches eine Ellipse unter einer vom Brennpunkte ausgehenden Kraft  $a/r^2$  beschreibt, für sich nicht monocyklisch; wohl aber bildet ein Strom von solchen Teilchen, dessen Dichtigkeit an jeder Stelle unabhängig von der Zeit ist — also eine Art Saturnsring — ein monocyklisches System. Hier findet *Boltzmann*

$$dQ = Ld \log \frac{a^3}{L};$$

als cyklische Koordinate kann dabei diejenige Massensumme gewählt werden, die durch irgend einen Querschnitt bis zur Zeit  $t$  hindurchgeht.

Ein anderes Beispiel liefert ein Strom von Teilchen von der Gesamtmasse  $m$ , welche geradlinige Schwingungen unter dem Einfluss eines konservativen Kraftfeldes ausführen. Hierbei wird  $dQ = 2Ld \log(iL)$ , wo  $i$  die Schwingungsdauer. Die allgemeinen Geschwindigkeits- und Impulskoordinaten können dabei wie folgt gewählt werden

$$\dot{q}_b = \frac{m}{i}, \quad p_b = \frac{2iL}{m}.$$

In dem besonderen Fall, wo ein Strom von Teilchen zwischen zwei parallelen elastischen Wänden im Abstand  $a$  voneinander, hin und her reflektiert wird, sei  $v$  die Geschwindigkeit des Stromes,  $\frac{1}{2}m$  die ganze Masse, die sich in der einen oder anderen Richtung bewegt; dann sind die allgemeinen Geschwindigkeits- und Impulskoordinaten sowie die kinetische Energie in Übereinstimmung mit den vorhergehenden Festsetzungen gegeben durch

$$\dot{q}_b = \frac{mv}{2a}, \quad L = \frac{2a^2\dot{q}_b^2}{m}, \quad p_b = \frac{\partial L}{\partial \dot{q}_b} = 2av.$$

Dieses System ist strenge monocyklisch. Betrachtet man aber einen Strom von Teilchen, der von den vier Seiten eines rechtwinkligen Kastens unter den Winkeln  $D$  und  $90^\circ - D$  zurückgeworfen wird, so erhält man ein System, welches nicht monocyklisch ist, sofern Änderungen in der Grösse des Winkels  $D$  in Betracht gezogen werden.

*Boltzmann* hat schliesslich gezeigt, dass ein Gas, dessen Moleküle nach dem *Boltzmann-Maxwell'schen* Gesetz verteilt sind, ähnliche Eigenschaften besitzt, wie die monocyklischen Systeme von *Helmholtz*, und dass die mittlere kinetische Energie der Translationsbewegung seiner Teilchen ein integrierender Nenner von  $dQ$  wird. Näheres hierüber vgl. Art. V 9.

**32. Analogien zum Wärmegleichgewicht.** Der Satz, dass die absolute Temperatur ein integrierender Nenner von  $dQ$  ist, setzt uns nur in den Stand, *verschiedene Temperaturen an dem gleichen Körper* zu vergleichen. Will man den zweiten Hauptsatz auf dynamischem

Wege vollständig beweisen, so hat man (a) zu definieren, wann zwei verschiedene Körper im Wärmegleichgewicht sind, um so zu einer Definition des Begriffes „gleiche Temperaturen in verschiedenen Körpern“ zu gelangen und (b) die nichtumkehrbaren Prozesse in die Mechanik einzuordnen. In beiden Richtungen lässt der augenblickliche Stand der Wissenschaft noch viel zu wünschen übrig.

*Helmholtz*<sup>111)</sup> hat ein dynamisches Bild des Wärmegleichgewichts zwischen zwei Körpern ausgearbeitet, indem er die Bedingung dafür aufstellte, dass zwei monocyklische Systeme miteinander gekoppelt werden können, ohne dass Energie von dem einen zu dem andern System übergeht; als Beispiel denke man an zwei rotierende Wellen, die bei gleicher Umdrehungsgeschwindigkeit miteinander gekoppelt werden. Lautet die genannte Bedingung dahin, dass die integrierenden Divisoren von  $dQ$  für beide Systeme gleich sein müssen, so heisst die Koppelung *isomor*. *Helmholtz* findet nun, dass die allgemeinsten Formen  $\eta_1$ ,  $\eta_2$  des integrierenden Nenners bei isomorer Koppelung für beide Systeme diese sind:

$$\eta_1 = L_1 \left( \frac{\alpha}{p_1} \right)^{2c}, \quad \eta_2 = L_2 \left( \frac{\beta}{p_2} \right)^{2c}$$

( $\alpha$ ,  $\beta$  und  $c$  Konstante,  $p_1$ ,  $p_2$  die cyklischen Impulskoordinaten,  $L_1$ ,  $L_2$  die lebendigen Kräfte der cyklischen Koordinaten in beiden Systemen).

Um weiterhin der Bedingung zu genügen, dass, wenn zwei Körper im Wärmegleichgewicht mit einem dritten sind, sie auch im Wärmegleichgewicht miteinander stehen, muss man verlangen, dass die Koppelungsbedingungen die Form haben

$$\varphi_1 = \psi_2 = \chi_3,$$

wo  $\varphi_1$  nur von den Koordinaten und Zustandsgrossen des ersten,  $\psi_2$  von denen des zweiten,  $\chi_3$  von denen des dritten Körpers abhängt. Die allgemeinste Form der Grösse  $S$ , welche der Entropie des Systems entspricht, nachdem das erste und zweite System miteinander gekoppelt sind, wird mittels der allgemeinen Impulskoordinaten  $p_1$  und  $p_2$  durch eine Gleichung der folgenden Form bestimmt:

$$X(S) = \Phi(p_1) + \Psi(p_2) + C,$$

wo  $\Phi$ ,  $\Psi$ ,  $X$  willkürliche Funktionen bedeuten.

Nimmt man an, dass Energie von der Form  $dQ$  nur dadurch einem monocyklischen System mitgeteilt oder entzogen werden kann, dass es mit einem andern monocyklischen System gekoppelt wird (man vergleiche das oben beschriebene Modell eines *Carnot'schen*

---

111) *H. von Helmholtz*, J. f. Math. 97 (1884), p. 134.

Kreisprozesses), so ergiebt sich das dynamische Gegenbild für die begrenzte Arbeitsfähigkeit der Wärme in umkehrbaren Prozessen unmittelbar.

Analogien für das Wärmegleichgewicht, die auf der kinetischen Gastheorie beruhen, sind von *J. J. Thomson*<sup>112)</sup>, sowie gemeinsam von *Boltzmann* und dem Ref.<sup>113)</sup> untersucht.

**33. Nichtumkehrbare Erscheinungen.** Diese aus der reinen Dynamik zu erklären ist unmöglich, denn die dynamischen Gleichungen stellen stets nur umkehrbare Bewegungen dar<sup>114)</sup>. Widerstände nach Art der Reibung oder Viskosität in diese Gleichungen einzuführen, verbietet sich hier von selbst. Denn das Vorhandensein von solchen Widerständen setzt die Umwandlung von mechanischer Energie in Wärme voraus, während es doch umgekehrt die eigentliche Aufgabe der mechanischen Wärmetheorie ist, die Wärmeenergie auf Mechanik zurückzuführen. Andrerseits würde es dem ersten Hauptsatz widersprechen, die von den Widerständen verzehrte Arbeit als verlorene Arbeit anzusehen.

Es giebt zwei Wege, um diese Schwierigkeit zu überwinden:

1) Bekanntlich wird Wärme in ausgiebigem Maasse durch Strahlung fortgepflanzt; eine vollständige Wärmetheorie müsste also nicht nur die Dynamik der Moleküle, sondern auch die des umgebenden Äthers in Rechnung ziehen. Die Nichtumkehrbarkeit wird alsdann durch die Annahme eingeführt, dass Wellenbewegungen von dem Sitze der Gleichgewichtstörung ausstrahlen und nur teilweise dahin zurück konvergieren.

Wir verfolgen diesen Weg nicht, weil er in die Physik des Äthers gehört und in Art. 23 besprochen werden wird.

2) Die Einführung von *Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen*, die übrigens auch auf dem ersten Wege zu Hilfe genommen werden, eröffnet einen zweiten Ausweg aus diesen Schwierigkeiten. Wenn wir sagen, dass ein wärmerer Körper *A* mit einem kälteren *B* in Berührung gebracht wird, so meinen wir, dass durch künstliche Mittel zwei Gruppen von Molekülen *A* und *B* derart gekoppelt werden, dass die Verteilung der Energie zwischen ihnen merklich von der durchschnittlichen Verteilung abweicht. Die Wahrscheinlichkeit dafür, dass eine solche Abweichung bestehen bleibt, ist eine Grösse von solch ungeheurer Kleinheit, dass wir ruhig behaupten können: sie bleibt nicht bestehen,

112) *J. J. Thomson*, Applications of Dynamics, London 1888, p. 91.

113) *L. Boltzmann* und *G. H. Bryan*, Wien. Ber. 103, Abt. 2a (1894), p. 1125.

114) Diesen Punkt bespricht *H. Poincaré*, Paris, C. R. 108 (1889), p. 550.

oder: Temperaturdifferenzen müssen sich ausgleichen, die Energieverteilung strebt nach einem statistischen Gleichgewicht hin.

Die *Clausius-Szily'sche* Gleichung (168) führt sofort zu der Formel

$$\left( \int \right) \frac{dQ}{L} < 0,$$

wenn aus Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen gefolgert werden dürfte, dass bei den wirklichen Zustandsänderungen

$$[\Sigma m (\dot{x} \delta x + \dot{y} \delta y + \dot{z} \delta z)]_t^{t+i} > 0;$$

in der That kann diese Annahme bis zu einem gewissen Grade durch die Betrachtung einfacher Beispiele gerechtfertigt werden, so durch das obige Bild eines Stromes von Partikeln, die zwischen zwei parallelen Wänden hin und her fliegen, falls eine der Wände mit endlicher Geschwindigkeit verrückt wird.

Allgemein wird man durch das Heranziehen der Wahrscheinlichkeit auf die Methoden der kinetischen Gastheorie geführt, wegen deren wir auf Art. V 9 verweisen. Wir wollen hier nur die *Boltzmann-schen*<sup>115)</sup> Untersuchungen nennen, welche die Entropie eines Systems mit dem Wahrscheinlichkeitsindex der fraglichen Verteilung in Zusammenhang bringen und ein jüngst erschienenes Werk von *Gibbs*<sup>116)</sup>, in dem nachgewiesen wird, dass eine „Mannigfaltigkeit“ von dynamischen Systemen statistische Eigenschaften von der Art der Temperatur und Entropie besitzt und dass eine Koppelung von solchen Mannigfaltigkeiten zu nichtumkehrbaren Erscheinungen Anlass giebt.

Ref. hat im Jahre 1900 ein davon wesentlich verschiedenes Verfahren vorgeschlagen<sup>117)</sup>), indem er den Begriff von *Energiebeschleunigungen* einführt. Bedenkt man, dass nach der dynamischen Theorie die Temperatur der kinetischen Energie der Moleküle proportional und mithin eine quadratische Funktion der Geschwindigkeitskoordinaten ist, so wird man zu der Vermutung geführt, dass beim Wärmegleichgewicht zwischen verschiedenen Körpern stets eine Bedingung für die Energie der Körper erfüllt sein müsse, die sich als Gleichheit zweier quadratischer Ausdrücke zwischen den Geschwindigkeitskoordinaten darstellt. Weiter wird, wenn die Gleichheit durch eine Ungleichheit ersetzt wird, die letztere den Sinn des Energieflusses bestimmen.

115) *L. Boltzmann*, Wien, Ber. **76**<sup>2</sup> (1877), p. 373, **78**<sup>2</sup> (1878), p. 7.

116) *J. W. Gibbs*, Elementary principles in statistical mechanics, New York 1902.

117) *G. H. Bryan*, Haarlem Arch. néerl. (2) 5 (Livre Jubilaire, dédié à *H. A. Lorentz*), Haag 1900, p. 279.

Wir betrachten ein System von Massen  $m$  in den Punkten  $(x, y, z)$  von den Geschwindigkeiten  $(u, v, w)$  mit der potentiellen Energie  $V$ . Die Bewegungsgleichung für die  $x$ -Richtung

$$m \frac{du}{dt} = m \frac{d^2 x}{dt^2} = - \frac{\partial V}{\partial x}$$

liefert

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{1}{2} m u^2 \right) = - u \frac{\partial V}{\partial x}.$$

Bei nochmaligem Differentieren wird speziell für den Massenpunkt 1

$$(175) \quad \frac{d^2}{dt^2} \left( \frac{1}{2} m_1 u_1^2 \right) = \frac{1}{m_1} \left( \frac{\partial V}{\partial x_1} \right)^2 - u_1 \sum \left( u \frac{\partial}{\partial x} + v \frac{\partial}{\partial y} + w \frac{\partial}{\partial z} \right) \frac{\partial V}{\partial x_1},$$

wobei sich die Summation über alle Massenpunkte 1, 2, ...  $n$  erstreckt.

Es möge nun die Wahrscheinlichkeit dafür eingeführt werden, dass die Koordinaten zwischen gegebenen Grenzen liegen; dieselbe sei dargestellt durch die Funktion  $f(x_1, \dots, z_n) dx_1, \dots dz_n$  und es sei  $\varphi(u_1, \dots, w_n) du_1, \dots dw_n$  die entsprechende Wahrscheinlichkeit für die Geschwindigkeiten. Multipliziert man die vorige Gleichung mit  $f\varphi$  und integriert sie, so ergibt sich, wenn eckige Klammern Mittelwerte bedeuten:

$$(176) \quad \begin{cases} \left[ \frac{d^2}{dt^2} \left( \frac{1}{2} m_1 u_1^2 \right) \right] = \frac{1}{m_1} \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial x_1} \right)^2 \right] \\ \quad - [u_1^2] \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2} \right] - [u_1 v_1] \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial y_1} \right] - [u_1 w_1] \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial z_1} \right] \\ \quad - \sum_{r=2}^{r=n} \left\{ [u_1 u_r] \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial x_r} \right] + [u_1 v_r] \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial y_r} \right] + [u_1 w_r] \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial z_r} \right] \right\}. \end{cases}$$

Befindet sich die Energieverteilung im statistischen Gleichgewicht, so müssen die durchschnittlichen „Energiebeschleunigungen“ d. h. die Glieder linkerhand Null sein. Weil aber die so entstehenden Gleichungen die Mittelwerte auch der Produkte der Geschwindigkeiten enthalten, so muss man ebenfalls die Ausdrücke für die zweiten Differentialquotienten oder die Beschleunigungen all dieser Geschwindigkeitsprodukte hinschreiben<sup>118)</sup>. Bei der Untersuchung des Energiegleichgewichtes bringen wir also die Beschleunigungen der Quadrate und Produkte der Geschwindigkeiten zum Verschwinden, gerade so wie wir bei den Fragen des gewöhnlichen Gleichgewichtes die Beschleunigungen der Koordinaten zum Verschwinden bringen.

118) Bei der Untersuchung von Flüssigkeiten und isotropen Körpern können die Gleichungen aus Symmetrierücksichten erheblich vereinfacht werden, bei einem Krystall dagegen lässt sich a priori nicht behaupten, dass irgend eines von den Gliedern verschwinden müsste.

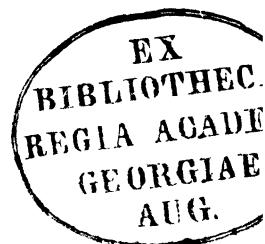
Bisher ist dies Verfahren nur auf wenige Beispiele angewandt und es bleibt späteren Untersuchungen vorbehalten zu prüfen, ob oder unter welchen Umständen die Gleichungen des Energiegleichgewichtes der Systeme oder der Paare von gekoppelten Systemen auf diejenigen einfachen Formen gebracht werden können, die in der Wärmelehre die Bedingung der *gleichmässigen* und der *gleichen Temperaturen* darstellen.

---

(Abgeschlossen im Januar 1903.)

### Berichtigung.

Die in dem vorstehenden Artikel Bryan enthaltenen Hinweise auf den „folgenden Artikel“ (p. 115, 118, 130, 133) beziehen sich nicht auf den hier zunächst abgedruckten Artikel Hobson-Dießelhorst, sondern auf den Artikel Kamerlingh-Onnes, welcher erst später erscheinen kann.



## V 4. WÄRMELEITUNG.

VON

**E. W. HOBSON UND H. DIESSELHORST**

IN CAMBRIDGE.

IN BERLIN.

### Inhaltsübersicht.

#### I. Mathematischer Teil (Rechnungsmethoden). Von E. W. Hobson.

1. Allgemeines über Dissipation.
2. Die Grundlagen der Theorie der Wärmebewegung.
3. Die partielle Differentialgleichung der Wärmebewegung in einem isotropen festen Körper. Allgemeine Sätze.
4. Die Wärmeleitung in krystallinischen Körpern.
5. Die lineare Wärmeleitung.
6. Die Behandlung der linearen Wärmebewegung durch die Methode der Quellenpunkte.
7. Die Wärmeleitung in zwei oder drei Dimensionen.
8. Wärmeleitung in einer Kugel.
9. Wärmeleitung in einem Kreiscylinder.
10. Wärmeleitung in Körpern von verschiedenen speziellen Formen.
11. Theorie des Schmelzens und des Gefrierens bei Wärmeleitung.
12. Die Wärmeleitung und innere Reibung in einer bewegten Flüssigkeit.
13. Diffusion.

#### II. Physikalischer Teil (Messmethoden). Von H. Diesselhorst.

14. Zweck der Messungen.
15. Grundlagen und Voraussetzungen.
16. Allgemeine Übersicht über die Methoden
17. Methode von *Péclet* (1841).
18. Wärmedurchgang durch Heizflächen.
19. Methode von *Berget* (1887).
20. Methode von *Despretz* (1822) und *Forbes* (1852).
21. Äussere Wärmeleitung.
22. Methode von *Angström* (1861).
23. Methoden von *Fr. Neumann* (1862).
24. Methode von *Kirchhoff* und *Hansemann* (1879).
25. Methode von *L. Lorenz* (1881).
26. Methoden aus dem Berliner physikalischen Institut (1898—1903).
  - a. Bespülung der Endflächen mit einem Wasserstrahl.
  - b. Bestrahlung der Endflächen mit einem glühenden Platinblech.
  - c. Berechnung der nach diesen Methoden angestellten Versuche.

27. Isothermen-Methode von *Voigt* (1897).
  28. Wärmeleitung in Krystallen. Allgemeines.
  29. Methode von *H. de Sénarmont* (1847).
  30. Methode von *Voigt* (1896).
  31. Messungsergebnisse.
- 

## Litteratur.

- J. B. Biot*, Traité de physique 4, Paris 1816.
- J. B. J. Fourier*, Théorie analytique de la chaleur, Paris 1822. (Oeuvres 1.)  
Englisch von *Freeman*, Cambr. 1878, deutsch von *Weinstein*, Berlin 1884.
- S. D. Poisson*, Théorie mathématique de la chaleur, Paris 1835; supplément Paris 1837.
- Ph. Kelland*, Theory of Heat, Cambridge and London 1837.
- G. Lamé*, Leçons sur les fonctions inverses des transcendantes et les surfaces isothermes, Paris 1857.  
— Leçons sur les coordonnées curvilignes et leurs diverses applications, Paris 1859.  
— Leçons sur la théorie analytique de la chaleur, Paris 1861.
- B. Riemann*, Partielle Differentialgleichungen und deren Anwendung auf physikalische Fragen, von *Hattendorff* herausgegeben, 2. Aufl. Braunschweig 1876, 3. Aufl. 1882.
- E. Mathieu*, Cours de physique mathématique, Paris 1873.
- E. Heine*, Theorie der Kugelfunktionen und der verwandten Funktionen, Berlin 1861. 2. Aufl. Bd. 1, 1878, Bd. 2, 1881.
- A. Dronke*, Einleitung in die analytische Theorie der Wärmeverbreitung, nach *A. Beer* und *J. Plücker*, Leipzig 1882.
- J. C. Maxwell*, Theory of Heat, London 1883, neue Aufl. 1894.
- Th. Liebisch*, Physikalische Krystallographie, Kap. 3, Leipzig 1891.
- F. Pockels*, Über die partielle Differentialgleichung  $\Delta u + k^2 u = 0$  und deren Auftreten in der mathematischen Physik, Leipzig 1891.
- G. Kirchhoff*, Vorlesungen über die Theorie der Wärme, herausgegeben von *M. Planck*, Leipzig 1894.
- J. Boussinesq*, Théorie analytique de la chaleur, Paris 1901.
- H. Poincaré*, Théorie analytique de la propagation de la chaleur, Paris 1895.
- B. Riemann*, Die partiellen Differentialgleichungen der mathematischen Physik, nach *Riemann's* Vorlesungen neu bearbeitet von *Heinrich Weber*, Bd. 1 (1900), Bd. 2 (1901), Braunschweig.
- H. v. Helmholtz*, Vorlesungen über Theorie der Wärme, Leipzig 1903.
- H. Burkhardt*, Entwicklungen nach oscillierenden Funktionen, Bericht erstattet der D. Math.-Ver. (im Erscheinen begriffen in dem Jahresber. der D. Math.-Ver. 1903).
- 

## Bezeichnungen.

- |  |                          |
|--|--------------------------|
| $Q$  | Wärmemenge.              |
| $\mathfrak{D}$                                   | Vektor des Wärmestromes. |
| $\mathfrak{D}_x, \mathfrak{D}_y, \mathfrak{D}_z$ | Komponenten desselben.   |
| $u$  | Temperatur.              |
| $\kappa$   | Wärmeleitfähigkeit.      |

$\gamma$  spezifische Wärme.

$\varrho$  Dichte.

$k = \frac{\kappa}{\varrho \gamma}$  Temperaturleitfähigkeit.

$H$  äussere Wärmeleitfähigkeit (Konstante des *Newton'schen* Abkühlungsgesetzes).

$h = \frac{H}{\kappa}$  äussere Temperaturleitfähigkeit.

$h'$  äussere Temperaturleitfähigkeit eines linearen Leiters (im Teil II mit  $h$  bezeichnet; vgl. Nr. 5 und 15).

$\varkappa_1, \varkappa_2, \dots$  Konstanten der Wärmeleitung in einem Krystall.

$\varkappa_1, \varkappa_2, \varkappa_3$  die Hauptwärmeleitfähigkeiten.

$k_1, k_2, k_3$  die Haupttemperaturleitfähigkeiten.

$\omega_1, \omega_2, \omega_3$  die Konstanten des rotatorischen Wärmeflusses.

---

## I. Mathematischer Teil (Rechnungsmethoden).

**1. Allgemeines über Dissipation der Energie.** Alle physikalischen Prozesse, welche ein System durchmachen kann, sind entweder 1) umkehrbare oder reversible Prozesse, oder 2) nicht umkehrbare oder irreversible Prozesse. Unter 1) versteht man solche Prozesse, die sich vollständig rückgängig machen lassen, derart, dass nicht nur der Endzustand des betreffenden Systems genau gleich ist dem Anfangszustand, sondern dass auch ausserhalb des Systems keine bleibende Änderung eingetreten ist. Unter 2) versteht man solche Vorgänge, welche keine derartige Umkehrung zulassen; bei diesen kann das System nicht in seinen früheren Zustand zurückgebracht werden, ohne dass ausserhalb des Systems eine dauernde Änderung verursacht worden ist. Die Erfahrung lehrt, dass alle Prozesse, welche in der Natur stattfinden, unter 2) fallen, nämlich, dass alle wirklichen Vorgänge nach einer bestimmten Richtung hin verlaufen, und dass die Mittel, welche uns zur Verfügung stehen, nicht hinreichen, irgend ein materielles System so zu leiten, dass es einen streng reversiblen Prozess durchmacht; ein reversibler Prozess ist also ein idealer Begriff, der nur als Grenzfall eines natürlichen Vorgangs zu betrachten ist.

Bei Zugrundelegung der beiden Prinzipien der Erhaltung der Energie und der Erhaltung der Masse, hat eine mechanische Beschreibung der Natur zum Ziel, die verschiedenen Formen, welche die Energie annimmt, zu klassifizieren und die Gesetze, welchen die Umwandlung der Energie von einer Form in eine andere unterworfen sind, zu ergründen. Die Erfahrung lehrt, dass unser thatsbächliches Vermögen Energie zu leiten und für unsere Zwecke nutzbar zu machen, ein sehr verschiedenes ist, je nach der Form, in welcher die Energie auftritt;

namentlich über die Energie solcher verborgener Bewegungen, welche in den Molekülen der Materie stattfinden, ist unsere Macht viel geringer als über die Energie der Molarbewegungen. Prozesse, bei welchen die Quantität Energie, worüber wir verfügen können, beständig abnimmt, heissen dissipative Prozesse; die Verwandlung der Energie von einer Form in eine andere weniger nutzbare, oder auch eine Änderung in der Verteilung der Energie unter Beibehaltung ihrer Form, derart, dass ihre Nutzbarkeit abnimmt, heisst Dissipation der Energie<sup>1)</sup>. Die Dissipation wird durch die quantitative Abnahme der nutzbaren Energie gemessen; bei jedem natürlichen Vorgang findet, wenn man die ganze Erscheinung in Betracht zieht, Dissipation in grösserem oder kleinerem Mass statt; eben deswegen kommt kein vollkommen reversibler Prozess in der Natur vor.

Der Begriff der Dissipation ist ein rein relativer; er bezieht sich nämlich auf unsere thatsächliche Macht über die Dinge<sup>2)</sup>. Dissipirte Energie ist solche, die wir nicht beherrschen; nutzbare Energie ist hingegen solche, die wir in irgend eine erwünschte Bahn leiten können. In der mechanischen Wärmetheorie, aus welcher der Begriff der Dissipation entstanden ist, tritt das Prinzip der Dissipation im zweiten Hauptsatz der Thermodynamik auf, und nimmt in der Lehre von der Entropie (vgl. den vorangehenden Art. *Bryan*, Nr. 11—13) eine bestimmte Form an.

Einer der wichtigsten dissipativen Prozesse ist die Wärmeleitung,

1) Die Erfahrungsthatsache der Dissipation hat Lord *Kelvin* (*W. Thomson*) in den folgenden Sätzen formuliert — siehe den Aufsatz „On a Universal Tendency in Nature to the Dissipation of Energy“, Edinb. Proc. 3 (1852), p. 139 und Phil. Mag. 4 (1852), p. 258, 304, auch „Mathematical and Physical papers“ 1, p. 511.

- (1) There is at present in the material world a universal tendency to the dissipation of mechanical energy.
  - (2) Any restoration of mechanical energy, without more than an equivalent of dissipation, is impossible in inanimate material processes, and is probably never effected by means of organized matter, either endowed with vegetable life or subjected to the will of an animated creature.
  - (3) Within a finite period of time past, the earth must have been, and within a finite period of time to come the earth must again be unfit for habitation of man as at present constituted, unless operations have been or are to be performed, which are impossible under the laws to which the known operations going on at present in the material world are subject.
- 2) Über die Relativität des Begriffs der Dissipation vgl. eine Bemerkung von *Helmholtz*, J. f. Math. 100 (1887), p. 142, auch *Maxwell*, Encyclopaedia Britannica, 9. Aufl., Diffusion, p. 220. Siehe auch *Maxwell's* „Theory of Heat“, p. 192.

bei welcher eine nicht umkehrbare Aenderung in der Verteilung einer gewissen Art molekularer kinetischer Energie unter dem Bild einer Wärmeströmung aufgefasst wird. Die Erzeugung der Wärme durch Reibung und die Absorption von Wärme- oder Lichtstrahlen sind ebenfalls dissipative Vorgänge; die Dissipation tritt auch bei der Diffusion der Gase auf, einer Erscheinung, die sich nach den Prinzipien der kinetischen Gastheorie erklären lässt. Der Hauptgegenstand, der in diesem Artikel behandelt wird, ist die Wärmeleitung; die Verfolgung der anderen zahlreichen dissipativen Prozesse gehört in die verschiedenen Einzelgebiete der Physik und Chemie, welche sich mit diesen Prozessen befassen.

Ihrer mathematischen Behandlung nach weisen die verschiedenen dissipativen Vorgänge eine gewisse „Familienähnlichkeit“ auf, so dass ihre Theorie mehr oder minder enge an die Theorie der Wärmeleitung als den am längsten und besten bekannten Typus der dissipativen Prozesse angeschlossen werden kann. Dies gilt namentlich von der Elektrizitätsleitung und der Diffusion, welche letztere hier anhangweise zur Sprache kommen wird.

**2. Die Grundlagen der Theorie der Wärmebewegung.** Die der Hauptsache nach von *Fourier* begründete<sup>3)</sup> Theorie der Wärmebewegung befasst sich mit der aus der Erfahrung bekannten That-sache, dass zwei Teile desselben Körpers, oder zwei mit einander in Berührung stehende Körper von verschiedener Temperatur, den bestehenden Temperaturunterschied allmählich ausgleichen, indem der wärmeren Körper oder Körperteil kühler und der kühlere wärmer wird. Diese Erscheinung stellt man sich als eine Bewegung der Wärme vom wärmeren zum kühleren Körper vor. Man unterscheidet drei wesentlich verschiedene Vorgänge, durch welche der Übergang der Wärme von einer wärmeren an eine kühlere Stelle geschehen kann: 1) Strahlung, wenn die Körper von einander getrennt sind und das dazwischen liegende Medium von der Art ist, die man diatherman nennt; 2) Leitung, wenn die Körper sich berühren oder wenn die Wärmebewegung in einem athermanen Körper stattfindet; 3) Konvektion, wo in einem flüssigen Körper Strömungen der Materie durch die Temperaturunterschiede verursacht werden.

3) Als Vorgänger *Fourier's* ist namentlich *J. B. Biot* zu nennen, der für den Fall des stationären Wärmeflusses den heutzutage meist nach *Fourier* benannten Ansatz bereits vollständig entwickelt hatte. Vgl. Mémoire sur la propagation de la chaleur, lu à la classe des sciences math. et phys. de l'Institut national (Bibl. britann. Sept. 1804, 27, p. 310), sowie Traité de phys. 4, p. 669, Paris 1816.

Der mechanischen Wärmelehre gemäss werden die Wärmeerscheinungen in einem athermanen Körper auf Bewegungen der Moleküle oder der Atome zurückgeführt; die Wärmeleitungstheorie wäre also innerhalb der mechanischen Naturauffassung als Theorie der Fortpflanzung der betreffenden molekularen Bewegungen zu klassifizieren; mit etwaiger Ausnahme der gasförmigen Körper reichen aber unsere gegenwärtigen Kenntnisse über die molekulare Beschaffenheit der Körper nicht aus, um einen solchen Weg gangbar erscheinen zu lassen. Als *Fourier*<sup>4)</sup>, *Poisson*<sup>5)</sup> und andere die Wärmeleitungstheorie begründeten, existierte die mechanische Wärmetheorie im modernen Sinn noch nicht, und trotzdem diese seither eine in vielen Hinsichten recht erfolgreiche Entwicklung durchgemacht hat, sind wir doch nicht im Stande, eine rein mechanische Theorie der Wärmeleitung in festen oder in flüssigen Körpern aufzustellen. (Höchstens könnte man in diesem Zusammenhange darauf hinweisen, dass die „Hauptlösung“ der Wärmeleitungsgleichung (s. Nr. 6 und 7 dieses Art.) aufs Lebhafteste an die Verteilungsgesetze der Wahrscheinlichkeitsrechnung erinnert, auf welche ja fraglos die Fortpflanzung der Molekularbewegungen zu basieren sein würde.) Dementsprechend hat man in dieser Theorie verschiedene Hilfsbegriffe nötig, wenn man die betreffenden Erscheinungen überhaupt einer mathematischen Behandlung zugänglich machen will, d. h. wenn man viele Fälle einheitlich zusammenfassen und allgemeine Sätze aufstellen will. Ausserdem werden in der mathematischen Behandlung der Erscheinungen verschiedene Voraussetzungen gemacht<sup>6)</sup>, welche sogar bei mässigen

4) *Fourier's* Schriften über die Wärmetheorie nehmen ihren Anfang in einem im Jahre 1808 im Bull. des Sci. veröffentlichten Auszug aus einer im vorangegangenen Jahre eingereichten Denkschrift (vgl. Oeuvres 2, p. VII). Im Jahre 1811 fasste *Fourier* eine Abhandlung mit dem Titel „Théorie du mouvement de la chaleur dans les corps solides“ ab; dieselbe wurde aber erst in den Jahren 1824, 1826 in Par. Mém. 4, 5 veröffentlicht; weitere Schriften erschienen in Par. Mém. 7 (1827); 8 (1829); 12 (1833). Eine Reihe Schriften über die Wärmetheorie befinden sich auch in Ann. Chim. Phys. 3 (1816); 4 (1817); 6 (1817); 13 (1820); 27 (1824); 28 (1825); 37 (1828). In seinem im Jahre 1822 erschienenen Werke „Théorie analytique de la chaleur“ hat *Fourier* den mathematischen Teil seiner Untersuchungen über Wärmeleitung zusammengefasst; seinen Plan, eine ergänzende „théorie physique“ zu schreiben, hat er nicht ausgeführt.

5) *Poisson's* Untersuchungen sind in seinem Werke „Théorie mathématique de la chaleur“, Paris 1835, enthalten. Siehe auch J. éc. polyt. 12, cah. 19 (1823).

6) Eine Kritik der der *Fourier-Poisson'schen* Wärmeleitungstheorie zu Grunde liegenden Voraussetzungen giebt *W. Hergesell*, Ann. Phys. Chem. 15 (1882), p. 19; daselbst wird die Dehnung eines leitenden Körpers unter gewissen Voraussetzungen in Betracht gezogen. Ansätze zu einer solchen Kritik schon

Temperaturänderungen nur annähernd der wirklichen Erfahrung entsprechen; der Grad, in welchem die theoretischen Resultate den wirklichen Vorgängen entsprechen, kann nur durch Beobachtungen bestimmt werden; dass wir tatsächlich in vielen Fällen die erforderlichen Mittel besitzen, solche Vergleiche auszuführen, und den physikalischen Wert der höchstens nur annähernd richtigen mathematischen Theorie zu schätzen, wird im zweiten Teile dieses Artikels dargethan werden.

Der erste Begriff mit dem wir es zu thun haben, ist der der *Temperatur*, als Grösse betrachtet. Begrifflich wird die Temperatur in einem jeden Punkt eines Körpers durch ein unendlich kleines Thermometer ohne Wärmekapazität gemessen, welches an den betreffenden Punkt gebracht wird; die Temperatur in einem Punkt wird als Funktion sowohl der Lage des Punktes als auch der Zeit betrachtet.

Andere Begriffe, welche eine Hauptrolle in der Theorie spielen, sind die der *Wärmemenge* und die der *spezifischen Wärme*.

In der mechanischen Wärmelehre wird eine *Wärmemenge* durch eine Energiegrösse gemessen; wenn sie einem Körper oder Körperteilchen zugeführt wird, so wird ein Teil davon auf Temperaturerhöhung verwandt, der andere Teil wird aber in irgend eine andere Energieform verwandelt, oder auf Arbeitsleistung verbraucht, indem das Volumen des Körpers geändert wird. In der Wärmeleitungslehre hingegen wird vorläufig angenommen, dass, wenn eine Wärmemenge einem Körperteilchen zugeführt wird, ihre einzige Wirkung in einer Temperaturerhöhung des betreffenden Körperteilchens besteht, dass also keine Änderung des Volumens stattfindet und kein Umsatz in andere Energieformen Platz greift. Das Mass für die Wärmemenge ist in der Theorie der Wärmeleitung das kalorimetrische.

Wenn ein Körperteilchen von der Masse  $m$  eine unendlich kleine Wärmemenge  $\delta Q$  gewinnt, so bezeichnen wir die dadurch verursachte Temperaturerhöhung durch  $\delta u$ , wo  $u$  die ursprüngliche Temperatur des Teilchens darstellt; dann besteht die Gleichung  $\delta Q = m\gamma\delta u$ , wo

---

bei *Duhamel*, J. éc. polyt. cah. 25 (1837), p. 1; *J. Liouville*, J. de math. 2 (1837), p. 439; *Duhamel*, Par. sav. [étr.] 5 (1838), p. 440; J. éc. polyt. cah. 36 (1856), p. 1; *J. Amsler*, Schweiz. N. Denkschr. 12 (1852) (abgedr. J. f. Math. 42 (1851), p. 327).

Wärmeleitung unter Zugrundelegung des Dulong-Petit'schen (vgl. Anm. 12) statt des Newton'schen Erkaltungsgesetzes (s. Gl. (4)) für den Wärmeaustausch zwischen benachbarten Molekülen bei *G. Libri*, J. f. Math. 7 (1831), p. 116; *J. Liouville*, J. de math. 3 (1838), p. 350.

der Wert von  $\gamma$  im allgemeinen von  $u$  und von der Beschaffenheit des Stoffs abhängt. Die Grösse  $\gamma$  heisst die *spezifische Wärme* des Körperteilchens; es wurde von *Fourier* und seinen Nachfolgern angenommen, dass sie unabhängig von der Temperatur  $u$  sei; obgleich wir nun wissen, dass dies in Wirklichkeit nicht der Fall ist, nicht einmal unter der obigen Voraussetzung, dass das Volumen des Teilchens keine Änderung erleidet, wird *Fourier's* Annahme doch meistens in der mathematischen Theorie beibehalten<sup>7)</sup>.

Wenn eine Platte<sup>8)</sup> von isotropem homogenem Stoff durch zwei Ebenen von grosser Ausdehnung begrenzt ist, und die Temperaturen  $u_0$ ,  $u_1$  in diesen Ebenen konstant erhalten werden, so fliest Wärme von der wärmeren ( $u_1$ ) nach der kälteren Seite ( $u_0$ ) durch die Platte; die Wärmemenge  $Q$ , die in der Zeit  $t$  durch die Platte hindurchgeht, ist proportional mit der Oberfläche  $F$  der Platte, proportional mit der Zeit  $t$ , und umgekehrt proportional mit der Dicke der Platte; da sie überdies verschwindet, wenn  $u_0 = u_1$ , so setzt man

$$(1) \quad Q = \alpha \frac{u_1 - u_0}{d} Ft,$$

worin  $\alpha$  ein Faktor ist, der im allgemeinen eine Funktion der beiden Grenztemperaturen  $u_0$ ,  $u_1$  ist. Es wird nun als annähernd richtig angenommen, dass  $\alpha$  unabhängig ist von den Grenztemperaturen, und nur vom Material der Platte abhängt;  $\alpha$  heisst die (innere) Leitfähigkeit der Substanz der Platte.

Im Falle eines athermanen Stoffes macht man weiter die Annahme, dass ein Wärmeaustausch nur zwischen unmittelbar aneinander grenzenden Teilen des Körpers stattfindet, man schliesst also die Wärmestrahlung auf endliche Entferungen gänzlich aus. Wenn  $\delta F$  eine kleine ebene Fläche ist, welche einen Punkt  $P$  eines solchen Körpers enthält, und  $\delta Q$  die Wärmemenge bezeichnet, welche in der Zeit  $\delta t$  durch  $\delta F$  hindurchfliest, so heisst der Grenzwert von

$$\frac{\delta Q}{\delta F \delta t},$$

wenn  $\delta Q$ ,  $\delta t$ ,  $\delta F$  unendlich klein werden, der *Wärmestrom im Punkt P senkrecht zur Oberfläche  $\delta F$* . Durch Betrachtung der Wärmemengen, welche durch die Oberflächen eines unendlich kleinen Tetraeders fliessen, in Verbindung mit der Annahme, dass Wärme weder zerstört noch in andere Energieformen umgewandelt wird, kann man sodann zeigen, dass der Wärmestrom ein *Vektor* ist, dass also der Wärme-

7) Ein Ansatz zur Behandlung des allgemeinen Falles bei *Fourier*, Par. mém. 8 (1829), Oeuvres 2, p. 180.

8) Vgl. *Fourier*, „Théorie“, chap. I, sect. IV, sowie *Biot* (l. c. Anm. 3).

strom in der Richtung  $(l, m, n)$  gleich  $l\Omega_x + m\Omega_y + n\Omega_z$  ist, worin  $\Omega_x, \Omega_y, \Omega_z$  die Wärmeströme in den Richtungen der Koordinaten und  $l, m, n$  die Richtungskoeffizienten bezeichnen. Man nennt die Resultante von  $\Omega_x, \Omega_y, \Omega_z$  den Wärmestrom  $\Omega$  im Punkte  $(x, y, z)$ ; die absolute Grösse dieses Vektors misst die Intensität des Wärmestromes;  $\Omega_x, \Omega_y, \Omega_z$  heissen die Komponenten des Wärmestroms.

Es wird vorausgesetzt, dass die Temperatur  $u$  im Punkte  $(x, y, z)$  zur Zeit  $t$  im allgemeinen eine stetige Funktion der Koordinaten  $x, y, z, t$  ist, welche stetige differentiierbare Derivate nach diesen Koordinaten besitzt<sup>9)</sup>; daraus folgt, dass zu einer jeden bestimmten Zeit  $t$  stetige Flächen existieren, auf welchen die Temperatur konstante Werte hat; diese Flächen heissen isotherme Flächen. Weiter folgt aus der Annahme, dass der Wärmestrom in einem Punkte nur von der Verteilung der Temperatur in der Umgebung des Punktes abhängt, dass in einem isotropen Körper der Wärmestrom immer senkrecht zu derjenigen isothermen Fläche gerichtet ist, auf welcher der betreffende Punkt liegt, und ferner, dass die Grösse des Wärmestroms durch  $-\kappa \partial u / \partial n$  ausgedrückt wird, wo  $dn$  ein Element der Normalen zur isothermen Fläche bezeichnet. Der Ausdruck  $-\partial u / \partial n$  misst das Temperaturgefälle; der Wärmestrom kommt also dem Produkt aus Temperaturgefälle und Leistungsfähigkeit gleich. Da auch das Temperaturgefälle ein Vektor ist, so sind die Komponenten des Wärmestroms  $\Omega$ :

$$(2) \quad (\Omega_x, \Omega_y, \Omega_z) = \left( -\kappa \frac{\partial u}{\partial x}, -\kappa \frac{\partial u}{\partial y}, -\kappa \frac{\partial u}{\partial z} \right).$$

Wenn zwei verschiedene Körper sich an einer Grenzfläche berühren, erleiden im allgemeinen die Komponenten des Wärmestromes einen Sprung an der Grenzfläche, aber die Komponenten in der Richtung der Normale haben in beiden Körpern denselben Wert. Von Fourier wird ausserdem angenommen, dass die Temperatur an der Grenzfläche keinen Sprung macht; die beiden Grenzbedingungen sind unter dieser Voraussetzung

$$(3) \quad u = u', \quad l\kappa \frac{\partial u}{\partial x} + m\kappa \frac{\partial u}{\partial y} + n\kappa \frac{\partial u}{\partial z} = l\kappa' \frac{\partial u'}{\partial x} + m\kappa' \frac{\partial u'}{\partial y} + n\kappa' \frac{\partial u'}{\partial z},$$

worin  $\kappa, \kappa'$  die Leistungsfähigkeit der beiden Körper,  $u, u'$  ihre Tempe-

9) Selbstverständlich ist diese Voraussetzung mit der Vorstellung vom molekularen Aufbau der Materie streng genommen unvereinbar, wie überhaupt die Behandlung der physikalischen Erscheinungen in ponderablen Körpern mittels partieller Differentialgleichungen gewisse prinzipielle Schwierigkeiten aufweist. Vgl. hierzu G. Prasad, Constitution of Matter and Analytical Theories of Heat. Göttinger Abhdlgen. (Neue Folge) 2 (1903) Nr. 4; insbesondere Part. II und III.

raturen,  $l, m, n$  die Richtungskoeffizienten der Normale im Punkte  $(x, y, z)$  der Grenzfläche bedeuten. Von Poisson<sup>10)</sup> wird die erste der obigen Bedingungen allgemeiner gefasst; er nimmt an, dass an der Grenzfläche zweier fester Körper, ähnlich wie man für die Grenzfläche eines festen Körpers und einer Flüssigkeit (vgl. Gl. (4)) anzusetzen pflegt:

$$lx \frac{\partial u}{\partial x} + mx \frac{\partial u}{\partial y} + nx \frac{\partial u}{\partial z} = lx' \frac{\partial u'}{\partial x} + mx' \frac{\partial u}{\partial y} + nx' \frac{\partial u}{\partial z} = q(u - u'),$$

wo  $q$  eine von der Beschaffenheit der beiden Körper in der Nähe der Grenzfläche abhängige Grösse ist. Mit  $q = \infty$  folgen hieraus im besonderen die Gl. (3).

Wenn ein fester Körper von Luft oder von einer anderen Flüssigkeit umgeben ist, so wird die Wärmemenge, welche vom Körper an die Flüssigkeit oder umgekehrt abgegeben wird, zum Teil durch Leitung, zum Teil durch Strahlung an der Grenzfläche bedingt; es werden aber auch Bewegungen in der Flüssigkeit entstehen, und daher die Temperaturänderungen in der Nähe der Fläche zum Teil durch Konvektion hervorgerufen werden. Diese komplizierten Vorgänge der Berechnung zu unterwerfen wäre unmöglich ohne eine Hypothese, die die Wirkung aller drei Prozesse einigermassen richtig zusammenfasst. Man macht die Hypothese, dass die Wärmemenge, welche durch ein Flächenelement  $\delta F$  in der Zeit  $\delta t$  strömt, proportional mit  $(u - u_0)\delta F\delta t$  ist, wo  $u$  die Temperatur des festen Körpers,  $u_0$  diejenige der Flüssigkeit in der Nähe des Elements  $\delta F$  bedeutet; dieser Hypothese gemäss lautet die Bedingung an der Grenzfläche<sup>11)</sup>

$$(4) \quad - n \frac{\partial u}{\partial n} = H(u - u_0),$$

worin  $dn$  ein Element der nach der Flüssigkeit gerichteten Normale bedeutet, und  $H$  eine von der Beschaffenheit der beiden Substanzen abhängige Grösse ist, welche die äussere Leistungsfähigkeit des Körpers genannt wird. Diese Gleichung soll die Gesamtwirkung von Leitung, Strahlung und Konvektion darstellen, und drückt das sogenannte Newton'sche Gesetz der Abkühlung aus; dasselbe kann jedoch nur als eine erste Näherung bei hinreichend kleinem Temperaturunterschiede  $u - u_0$  gelten. Dulong und Petit haben zuerst versucht, dasselbe unter Ausschluss von Wärmestrahlung durch eine auf Beobachtung basierte Formel zu ersetzen<sup>12)</sup>. Die Wärmeabgabe durch Strahlung

10) Poisson, „Théorie“, p. 127; J. éc. polyt. cah. 19, p. 107.

11) Fourier, „Théorie“, chap. II, sect. VII.

12) Dulong und Petit, Annal. chim. phys. 7 (1817), p. 225, 337; Einführung

andererseits wird nach dem heutigen Stande der Wissenschaft durch das *Stefan'sche Gesetz*<sup>13)</sup> gegeben, wobei man der Wärmeabgabe nach *Dulong* und *Petit* diejenige nach *Stefan* zu überlagern hat. (Vgl. hierzu Nr. 21 dieses Art.)

**3. Die partielle Differentialgleichung der Wärmebewegung in einem isotropen festen Körper.** **Allgemeine Sätze.** Bei Berücksichtigung der in Nr. 2 angegebenen Voraussetzungen und Definitionen ist es nun möglich, die partielle Differentialgleichung aufzustellen, welcher die Temperatur  $u(x, y, z, t)$  im Inneren eines isotropen festen Körpers Genüge leistet. Es sei  $\sigma$  eine innerhalb des leitenden Körpers liegende geschlossene Fläche,  $\gamma$  die spezifische Wärme,  $\varrho$  die Dichtigkeit der Materie in einem Punkt auf oder innerhalb der Fläche  $\sigma$ . Da keine Wärme innerhalb  $\sigma$  erzeugt wird, so besteht die Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint \gamma \varrho u \, dx \, dy \, dz = \iint \chi \left( l \frac{\partial u}{\partial x} + m \frac{\partial u}{\partial y} + n \frac{\partial u}{\partial z} \right) d\sigma,$$

worin  $l, m, n$  die Richtungskoeffizienten der auf  $d\sigma$  nach innen gerichteten Normale bedeuten, das dreifache Integral sich auf den Raum innerhalb  $\sigma$  bezieht, und das doppelte Integral auf die Oberfläche von  $\sigma$ . Indem man das Flächenintegral durch ein Volumenintegral ersetzt, erhält man

$$\iiint \left\{ \gamma \varrho \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left( \chi \frac{\partial u}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left( \chi \frac{\partial u}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left( \chi \frac{\partial u}{\partial z} \right) \right\} dx \, dy \, dz = 0.$$

Da die Fläche  $\sigma$  eine willkürliche ist, so muss in jedem Punkt innerhalb des leitenden Körpers die Gleichung

$$(5) \quad \gamma \varrho \frac{\partial u}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left( \chi \frac{\partial u}{\partial x} \right) - \frac{\partial}{\partial y} \left( \chi \frac{\partial u}{\partial y} \right) - \frac{\partial}{\partial z} \left( \chi \frac{\partial u}{\partial z} \right) = 0$$

erfüllt werden. Falls der Körper homogen ist, nimmt (5) die Form an

$$(6) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = k \left( \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right).$$

Die Konstante

$$(7) \quad k = \frac{\chi}{\gamma \varrho}$$

bezeichnet man als Temperaturleitvermögen, weil bei gegebenen Oberflächentemperaturen die räumliche und zeitliche Temperaturverteilung im Innern nur von ihr abhängt.

dieses Gesetzes in die Theorie der Wärmeleitung schon bei *Kelland*, Theory of heat, Nr. 73, p. 69.

13) *J. Stefan*, Wien. Ber., Math. phys. Kl. 79 (1879), p. 391.

Die Gleichung (5) resp. (6) ist die zuerst von *Fourier* aufgestellte *Bewegungsgleichung der Wärme* in einem leitenden Körper.

In der mathematischen Wärmeleitungstheorie handelt es sich hauptsächlich darum, ein Integral dieser partiellen Differentialgleichung zu finden, welches gegebenen Oberflächenbedingungen an der Grenze des Körpers genügt, wobei die Form des betreffenden Körpers und der thermische Anfangszustand desselben vorgeschrieben wird.

Wenn bei der Wärmebewegung die Temperatur in jedem Punkt  $(x, y, z)$  unabhängig von der Zeit ist, so heisst die Bewegung stationär; in diesem Falle lautet die Differentialgleichung

$$(8) \quad \frac{\partial}{\partial x} \left( \kappa \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \kappa \frac{\partial u}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \kappa \frac{\partial u}{\partial z} \right) = 0,$$

oder, wenn der Körper homogen ist,

$$(9) \quad \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = \Delta u = 0.$$

Die Differentialgleichung (8) resp. (9) ist dieselbe, wie sie auch in der Elektrostatik vorkommt, und die spezielle Form (9) ist die Grundgleichung in der Theorie des Gravitationspotentials. Die Bestimmung der stationären Temperatur in einem Körper bei gegebener Oberflächen temperatur fällt also mit der *Green'schen Aufgabe der gewöhnlichen Potentialtheorie* zusammen.

Für die allgemeinere Gleichung (6) der veränderlichen Wärme bewegung lassen sich *allgemeine Sätze* aufstellen, welche bekannten Sätzen der gewöhnlichen Potentialtheorie entsprechen. Es seien  $u, u'$  beliebige Funktionen, welche der Beschränkung unterliegen, innerhalb eines gegebenen Raumes  $S$  nebst ihren ersten Derivierten nach  $x, y, z$  von  $t = 0$  bis  $t = t_1$  (mit ev. Ausschluss dieser Grenzen selbst) stetig zu sein; es lässt sich leicht beweisen, dass<sup>14)</sup>

$$\int_0^{t_1} dt \int dS \left[ u' \left( \frac{\partial u}{\partial t} - k \Delta u \right) + u \left( \frac{\partial u'}{\partial t} + k \Delta u' \right) \right] \\ = \int \{ (uu')_{t_1} - (uu')_0 \} dS + \int_0^{t_1} dt \int d\sigma \left( u' \frac{\partial u}{\partial n} - u \frac{\partial u'}{\partial n} \right);$$

die Integration nach  $S$  ist durch den Raum  $S$  zu erstrecken,  $d\sigma$  ist

14) Diese Formel und die nachfolgenden Anwendungen bei *B. Minnigerode*, „Über Wärmeleitung in Krystallen“, Diss. Göttingen 1862. Vgl. auch *J. Amsler*, J. f. Math. 42 (1851), p. 316, 327; *E. Beltrami*, Mem. Acc. Bologna (4) 8 (1887), p. 291; *E. Betti*, Mem. Soc. Ital. 40 (3), 1<sup>2</sup>; *A. Sommerfeld*, Math. Ann. 45 (1899), p. 263. Über den stationären Temperaturzustand siehe *K. von der Mühl*, Math. Ann. 2 (1870), p. 643.

ein nach dem Inneren von  $S$  gezogenes Element der Normale zum Oberflächenelement  $d\sigma$ .

Wenn nun  $u$  der Differentialgleichung (6) genügt, und wenn  $u'$  die „adjungierte“ Gleichung<sup>15)</sup>

$$\frac{\partial u'}{\partial t} + k\Delta u' = 0$$

erfüllt und sich für  $\lim t = t_1$  dem Wert

$$\frac{1}{(2\sqrt{\pi k(t_1-t)})^3} e^{-\frac{(x-x')^2+(y-y')^2+(z-z')^2}{4k(t_1-t)}}$$

nähert, so lässt sich beweisen, indem man den Punkt  $(x', y', z')$  durch eine kleine Oberfläche umhüllt und den von ihr eingeschlossenen Raum von der Integration  $S$  ausschliesst, dass der Wert  $u(x', y', z', t_1)$  von  $u$  im Punkt  $(x', y', z')$  durch

$$u(x', y', z', t_1) = \int (uu')_{t=0} dS + \int_0^{t_1} dt \int k \left( u \frac{\partial u'}{\partial n} - u' \frac{\partial u}{\partial n} \right) d\sigma$$

dargestellt wird. Anstatt  $u'$  führe man die Funktion  $v(t) = u'(t_1 - t)$  ein;  $v$  genügt der Gleichung (6) und nähert sich für  $\lim t = 0$  dem Wert

$$\frac{1}{(2\sqrt{\pi k t})^3} e^{-\frac{(x-x')^2+(y-y')^2+(z-z')^2}{4kt}}$$

Um nun die Temperatur  $u(x', y', z', t_1)$  im Punkte  $(x', y', z')$  zu bestimmen, wenn die Temperatur  $U$  der Oberfläche  $\sigma$  von  $S$  gegeben ist, muss man den Bedingungen, welchen  $v$  genügt, noch diejenige hinzufügen, dass  $v$  an der Oberfläche  $\sigma$  verschwinden soll. In diesem Fall erhalten wir

$$(10) \quad u(x', y', z', t_1) = \int u_0 v(t_1) dS + \int_0^{t_1} dt \int U \frac{\partial}{\partial n} v(t_1 - t) d\sigma;$$

diesem Resultat gemäss reduziert sich die Bestimmung von  $u$  auf die Bestimmung einer Funktion  $v$ , welche den obigen einfacheren Bedingungen zu genügen hat. Ist an der Oberfläche von  $S$  nicht die Temperatur des Körpers selbst, sondern die Temperatur  $U$  der Umgebung gegeben, so dass  $u$  der Gleichung

$$\frac{\partial u}{\partial n} = h(u - U), \quad h = \frac{H}{\kappa}$$

15) In Bezug auf Randwertaufgaben im allgemeinen, sowie wegen des Begriffs der adjungierten Differentialgleichung vgl. Art. Sommerfeld (II A 7c, Nr. 4, 9, 10, 14).

zu genügen hat, so bestimme man  $v$  derart, dass an der Oberfläche

$$\frac{\partial v}{\partial n} = hv;$$

in diesem Fall wird  $u$  durch die Gleichung

$$(10') \quad u(x', y', z', t_1) = \int u_0 v(t_1) dS + \int_0^{t_1} dt \int h U v(t_1 - t) d\sigma$$

ausgedrückt.

Die Funktion  $v$  spielt hier eine ähnliche Rolle, wie die *Green'sche Funktion in der gewöhnlichen Potentialtheorie*; sie stellt die Temperatur dar, die zur Zeit  $t_1$  an der Stelle  $(x', y', z')$  vorhanden ist, wenn zur Zeit  $t = 0$  die Temperatur von  $S$  überall Null war und nur an der Stelle  $(x, y, z)$  einen unendlich grossen Wert hatte, vorausgesetzt, dass im ersten der obigen Fälle die Temperatur der Oberfläche, im zweiten die der Umgebung stets gleich Null ist.

Aus diesen Resultaten folgt leicht, dass es nicht zwei verschiedene Funktionen  $u$  geben kann, welche den ihnen auferlegten gleichen Bedingungen genügen, dass also die Lösung des Problems durch jene Bedingungen eindeutig festgelegt ist. Übrigens lässt sich der Eindeutigkeitsbeweis auch führen, ohne dass dabei, wie es im Vorstehenden geschah, die Existenz der „Green'schen Funktion“  $v$  vorausgesetzt wird<sup>16)</sup>.

Aus der partiellen Differentialgleichung (6) schliesst man, wenn die Oberflächentemperatur von  $S$  stets Null ist:

$$\frac{1}{2} \frac{\partial}{\partial t} \int u^2 dS = - \int k \left\{ \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 \right\} dS;$$

ist nicht die Oberflächentemperatur selbst, sondern die Temperatur der Umgebung Null, so gilt dieselbe Gleichung bei Hinzufügung von  $-h \int u^2 dS$  auf der rechten Seite. Daraus folgt, dass  $\int u^2 dS$  in beiden Fällen beständig abnimmt, wenn  $t$  ins Unendliche wächst; die Grenze, der sich diese positive Grösse dabei nähert, kann keine andere als Null sein.

Die lineare Form der Wärmebewegungsgleichung zeigt unmittelbar, dass eine Summe von Lösungen abermals eine Lösung der Gleichung ist; wenn man also Lösungen so zusammensetzen kann, dass ihre Summe den Grenzbedingungen Genüge leistet, so ist letztere die (eindeutig bestimmte) Lösung der betreffenden Aufgabe. Man darf

16) Vgl. z. B. Riemann-Weber, Part. Differentialgl. II, p. 86; Heine, Kugelfunktionen 2, p. 307—312.

dabei den einzelnen Gliedern der Summe irgend welche Grenzbedingungen auferlegen, welche mit den Bedingungen verträglich sind, denen die Summe genügen soll. Ein wichtiges Beispiel dieser *Methode der Zusammensetzung von Lösungen* besteht darin, dass die Temperatur  $u$  in der Form einer Reihe  $\sum u_r f_r(t)$  dargestellt wird, worin die Funktionen  $u_r$  unabhängig von  $t$  sind; aus der Differentialgleichung folgt dann, dass die Funktionen  $f(t)$  die Form haben müssen  $Ae^{-\alpha t}$ , wo  $A$  und  $\alpha$  Konstante, und dass die Funktionen  $u_r$  der Differentialgleichung

$$k \Delta u + \alpha u = 0$$

genügen müssen. Diese Darstellung eignet sich besonders für den Fall, in welchem der Körper seine Wärme an ein umgebendes Medium abgibt, dessen Temperatur konstant und, was keine weitere Beschränkung der Allgemeinheit bedeutet, gleich Null angenommen werden möge; schreibt man in diesem Falle

$$u = \sum A_r e^{-\alpha_r t} u_r,$$
<sup>17)</sup>

so müssen die Konstanten  $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_r, \dots$  aus der Oberflächenbedingung

$$\frac{\partial u_r}{\partial n} - h u_r = 0$$

bestimmt werden. Es lässt sich durch Anwendung der Differentialgleichung leicht beweisen, dass

$$(11) \quad (\alpha_r - \alpha_s) \iiint \gamma \varrho u_r u_s dx dy dz = \iint \pi \left( u_s \frac{\partial u_r}{\partial n} - u_r \frac{\partial u_s}{\partial n} \right) d\sigma;$$

da nun die rechte Seite durch Wahl der  $\alpha$  zum Verschwinden gebracht ist, so wird

$$\iiint \gamma \varrho u_r u_s dx dy dz = 0;$$

auch den Wert von

$$\iiint \gamma \varrho u_r^2 dx dy dz$$

kann man in speziellen Fällen aus Gl. (11) entnehmen, indem man zur Grenze  $\alpha_r = \alpha_s$  übergeht. Wenn die Anfangstemperatur  $\Phi(x, y, z)$  gegeben ist, so lässt sie sich unter gewissen zu ermittelnden Beschränkungen in die Form entwickeln

17) Lösungen von der Form  $e^{-\alpha t} u$  nennt Kelvin (W. Thomson) „harmonic solutions“, Mathematical and physical Papers 2, p. 50. Die Funktionen  $u_r$  heissen Normalfunktionen, vgl. das Buch von F. Pockels, „Über die partielle Differentialgleichung  $\Delta u + k^2 u = 0$ “, Leipzig 1891, p. 93. Siehe auch H. Poincaré, Par. C. R. 107 (1888), p. 967 und Par. C. R. 104, p. 1754.

$$\Phi(x, y, z) = A_1 u_1 + A_2 u_2 + \cdots + A_r u_r + \cdots,$$

wo  $A_r$  den Wert

$$\frac{\iiint \gamma \varrho u_r \Phi(x, y, z) dx dy dz}{\iiint \gamma \varrho u_r^2 dx dy dz}$$

hat<sup>18)</sup>). Unter der angegebenen Grenzbedingung kann man mit Hilfe des Lehrsatzes

$$\iiint \gamma \varrho u_r u_s dx dy dz = 0$$

beweisen, dass alle  $\alpha$  reell sind<sup>19)</sup>, da ja, wenn komplexe und daher auch konjugiert komplexe  $\alpha$  möglich wären, die linke Seite der vorigen Gleichung positiv ausfallen müsste, wenn man für  $u_r, u_s$  die zu konjugierten  $\alpha$  gehörigen Funktionen  $u$  wählt. Ist dagegen die Temperatur des umgebenden Mediums variabel, so werden bei einem analogen Ansatz der Lösung die  $\alpha$  im allgemeinen komplex.

Es habe ein leitender Körper die Anfangstemperatur Null und die Oberflächentemperatur  $\Phi(t)$ ; wenn  $\Phi(t) = 1$ , so sei die Lösung der Wärmeleitungsgleichung

$$u = \Psi(x, y, z, t).$$

Dann lässt sich die Temperatur für allgemeine Werte von  $\Phi(t)$  durch Zusammensetzung finden. Es gilt nämlich<sup>20)</sup>

$$u = \Phi(0) \Psi(x, y, z, t) + \int_0^t \Phi'(t') \Psi(x, y, z, t - t') dt'$$

oder anders geschrieben

$$(12) \quad u = \int_0^t \Phi(t') \frac{d}{dt} \Psi(x, y, z, t - t') dt'.$$

Man kann auf ähnliche Weise verfahren, wenn der Körper sich durch Strahlung in ein umgebendes Medium mit der Temperatur  $\Phi(t)$  abkühlt.

Bei vielen Aufgaben ist es zweckmäßig, drei geeignet gewählte *orthogonale Koordinaten*  $h_1, h_2, h_3$  als Raumkoordinaten anstatt der cartesischen anzuwenden;  $h_1, h_2, h_3$  sind Parameter von drei Flächen,

18) Derartig allgemeine Koeffizientenbestimmungen scheinen zuerst von *J. R. Merian* bei einem hydrodynamischen Problem ausgeführt zu sein, Basel 1828, umgearbeitet von *K. Vondermühl*, Math. Ann. 27 (1886), p. 575.

19) *Poisson*, „Théorie“, p. 178, 179; auch *Duhamel*, J. éc. polyt. 14, cah. 22 (1833).

20) Diese Methode hat im Anschluss an *Fourier*, Pér. mém. 8 (1829) (Oeuvres 2, p. 161) im wesentlichen *Duhamel* gegeben J. éc. polyt. 14, cah. 22 (1833), p. 34; vgl. auch *Heine*, „Kugelfunktionen“ 2, p. 311–314.

die sich im Punkt  $(x, y, z)$  orthogonal schneiden und welche je einer Flächenschar angehören. Die umgestaltete partielle Differentialgleichung der Wärmebewegung lautet<sup>21)</sup>, wenn  $h_1, h_2, h_3, t$  als unabhängige Variable gewählt werden,

$$\gamma \varrho \frac{\partial u}{\partial t} = H_1 H_2 H_3 \left\{ \frac{\partial}{\partial h_1} \left( \nu \frac{H_1}{H_2 H_3} \frac{\partial u}{\partial h_1} \right) + \frac{\partial}{\partial h_2} \left( \nu \frac{H_2}{H_3 H_1} \frac{\partial u}{\partial h_2} \right) + \frac{\partial}{\partial h_3} \left( \nu \frac{H_3}{H_1 H_2} \frac{\partial u}{\partial h_3} \right) \right\},$$

worin  $H_1$  den Wert von

$$\left\{ \left( \frac{\partial h_1}{\partial x} \right)^2 + \left( \frac{\partial h_1}{\partial y} \right)^2 + \left( \frac{\partial h_1}{\partial z} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

bedeutet, und  $H_2, H_3$  entsprechende Werte in Bezug auf  $h_2, h_3$  haben; die Länge des Linienelementes

$$ds = \{ (dx)^2 + (dy)^2 + (dz)^2 \}^{\frac{1}{2}}$$

lässt sich in der Form

$$\left\{ \left( \frac{dh_1}{H_1} \right)^2 + \left( \frac{dh_2}{H_2} \right)^2 + \left( \frac{dh_3}{H_3} \right)^2 \right\}^{\frac{1}{2}}$$

ausdrücken.

Bei Aufgaben der Wärmeleitungslehre mag in Bezug auf die Grenzbedingungen bemerkt werden, dass man es an einer Grenzfläche im allgemeinen nicht mit dem Funktionswert selbst, sondern mit dem *Grenzwert der Funktion* zu thun hat. Wenn z. B. die Temperatur an der Oberfläche eines leitenden Körpers gegeben ist, so ist zu bewirken, dass  $\lim u(x, y, z, t)$ , wenn  $x, y, z$  gegen ihre Werte in einem Punkt der Oberfläche konvergieren, dem gegebenen Oberflächenwert gleich wird. Ebenso ist bei gegebener Anfangstemperatur  $u_0(x, y, z)$  lediglich zu verlangen, dass  $\lim u(x, y, z, t)$  für  $t = 0$  gleich der Anfangstemperatur  $u_0$  werde, während  $u(x, y, z, 0)$  gegebenenfalls von  $u_0$  verschieden ausfallen kann. Die Funktion  $u_0(x, y, z)$  kann an einzelnen Flächen oder in einzelnen Punkten Unstetigkeiten erleiden, während die Funktion  $u(x, y, z, t)$  für alle positive Werte von  $t$  doch stetig ist<sup>22)</sup>.

Wenn der Temperaturzustand eines leitenden Körpers zu einer bestimmten Zeit gegeben ist, so kann man die Frage aufwerfen, ob

21) Diese Transformation röhrt von *Lamé* her, J. éc. polyt. 14, cah. 23 p. 191, auch „*Leçons sur les coordonnées curvilinear et leurs applications*“, Paris 1857. Sie wurde auch von *Kelvin (W. Thomson)* gefunden Cambr. Math. J. 4 (1843), p. 33, und „*Mathematical and physical Papers*“ 1, p. 25. Vgl. auch *Heine*, „*Kugelfunktionen*“, p. 303—308.

22) *K. Weierstrass*, Berl. Sitzungs-Ber. (1885) p. 803; speziell mit Rücksicht auf die Wärmeleitung: *A. Sommerfeld*, Die willkürlichen Funktionen in der mathem. Physik. Diss. Königsberg 1891, *G. Prasad*, Göttinger Abhdlgn. (Neue Folge) 2 (1903) Nr. 4.

diese Temperaturverteilung aus einer früheren Verteilung durch Wärmeleitung entstanden sein kann. Die Antwort auf diese Frage ist, dass eine solche frühere Wärmeverteilung nicht immer existiert, aber dass sie sich in sehr allgemeinen Fällen eindeutig bestimmen lässt. Im Fall der linearen Leitung hat P. Appell<sup>23)</sup> eine hinreichende aber nicht notwendige Bedingung für die Existenz einer solchen vorhergehenden Wärmeverteilung aufgestellt. Jedenfalls lässt sich die Temperaturfunktion, wenn sie nicht konstant ist, niemals unendlich weit in die Vergangenheit zurückführen, ohne dass sie aufhört zu existieren oder endlich zu sein.

**4. Die Wärmeleitung in krystallinischen Körpern.** Wenn die Wärmeleitung in einem Krystall<sup>24)</sup> stattfindet, darf man im allgemeinen nicht annehmen, dass die Richtung des Wärmestromes senkrecht zu der isothermen Fläche liegt. Mit Rücksicht auf die Erfahrungsthat-sache, dass der Wärmestrom durch jedes Flächenelement nur von der Temperaturverteilung in der nächsten Umgebung desselben abhängt, ist die einfachste Annahme die, dass die Komponenten des Wärmestroms sich als lineare Funktionen der Komponenten des Temperaturgefälles ausdrücken lassen, dass also

$$\begin{aligned}\mathfrak{D}_x &= -\kappa_{11} \frac{\partial u}{\partial x} - \kappa_{12} \frac{\partial u}{\partial y} - \kappa_{13} \frac{\partial u}{\partial z}, \\ \mathfrak{D}_y &= -\kappa_{21} \frac{\partial u}{\partial x} - \kappa_{22} \frac{\partial u}{\partial y} - \kappa_{23} \frac{\partial u}{\partial z}, \\ \mathfrak{D}_z &= -\kappa_{31} \frac{\partial u}{\partial x} - \kappa_{32} \frac{\partial u}{\partial y} - \kappa_{33} \frac{\partial u}{\partial z}.\end{aligned}$$

Hierin bedeuten ( $\mathfrak{D}_x$ ,  $\mathfrak{D}_y$ ,  $\mathfrak{D}_z$ ) die Komponenten des Wärmestromes, und die  $\kappa$  Konstanten, welche von der Beschaffenheit des Mediums abhängen; es wird gewöhnlich angenommen, dass diese Konstanten unabhängig sind von der Temperatur  $u$ ; diese neun Konstanten heissen Konstanten der Wärmeleitfähigkeit. Die obigen Gleichungen haben

23) J. de math. (4) 8 (1892), p. 187. Siehe auch Kelvin, Cambr. Math. J. 4 (1843), p. 67, oder „Mathematical and physical Papers“ 1, p. 39.

24) Die Wärmeleitung in Krystallen hat Duhamel zuerst behandelt, J. éc. polyt. 13, cah. 21 (1832), p. 356; 19 (1848), p. 155; Par. C. R. 25 (1842), p. 842; ebenda 27 (1848), p. 27. Siehe auch P. O. Bonnet, Par. C. R. 27 (1848), p. 49; B. Minnigerode, N. Jahrb. f. Mineralogie 1 (1886), p. 1; P. Morin, Par. C. R. 66 (1868), p. 1332; M. J. Moutier, Bull. soc. phil. (7) 8 (1884), p. 134; Kelvin, Math. and phys. Papers 1, p. 282. Eine gute Darstellung des Gegenstandes ist im Lehrbuch von Liebisch, „Physikalische Krystallographie“, Leipzig 1891, zu finden.

*Duhamel* und *Lamé*<sup>25)</sup> durch Betrachtung des Austausches der Wärme unter benachbarten Molekülen begründet. Schreiben wir

$$\begin{aligned}\lambda_1 &= \frac{1}{2}(\kappa_{23} + \kappa_{32}), \quad \lambda_2 = \frac{1}{2}(\kappa_{31} + \kappa_{13}), \quad \lambda_3 = \frac{1}{2}(\kappa_{12} + \kappa_{21}), \\ \mu_1 &= \frac{1}{2}(\kappa_{23} - \kappa_{32}), \quad \mu_2 = \frac{1}{2}(\kappa_{31} - \kappa_{13}), \quad \mu_3 = \frac{1}{2}(\kappa_{12} - \kappa_{21}), \\ X &= -\frac{\partial u}{\partial x}, \quad Y = -\frac{\partial u}{\partial y}, \quad Z = -\frac{\partial u}{\partial z},\end{aligned}$$

so erhalten<sup>26)</sup> wir

$$(\mathfrak{Q}_x, \mathfrak{Q}_y, \mathfrak{Q}_z) = (\mathfrak{P}_x, \mathfrak{P}_y, \mathfrak{P}_z) + (\mathfrak{R}_x, \mathfrak{R}_y, \mathfrak{R}_z),$$

worin

$$\begin{aligned}\mathfrak{P}_x &= \kappa_{11}X + \lambda_3Y + \lambda_2Z, & \mathfrak{R}_x &= \mu_3Y - \mu_2Z, \\ \mathfrak{P}_y &= \lambda_3X + \kappa_{22}Y + \lambda_1Z, & \mathfrak{R}_y &= \mu_1Z - \mu_3X, \\ \mathfrak{P}_z &= \lambda_2X + \lambda_1Y + \kappa_{33}Z, & \mathfrak{R}_z &= \mu_2X - \mu_1Y.\end{aligned}$$

Der Vektor  $\mathfrak{P}$  hat die Richtung der Normale im Punkt  $(X, Y, Z)$  an das Ellipsoid

$$\kappa_{11}x^2 + \kappa_{22}y^2 + \kappa_{33}z^2 + 2\lambda_1yz + 2\lambda_2zx + 2\lambda_3xy = \text{const.};$$

die Grösse des Vektors ist gleich dem reziproken Werte des Abstands der Tangentialebene im Punkte  $X, Y, Z$  vom Mittelpunkte des Ellipsoids. Dieses Ellipsoid heisst das *Ellipsoid der linearen Leistungsfähigkeit*<sup>27)</sup>; seine Hauptachsen liefern ein System ausgezeichneter Koordinatenachsen, welche als *Hauptachsen der Leistungsfähigkeit* bezeichnet werden können<sup>28)</sup>. Der „rotatorische Vektor“  $\mathfrak{R}$  ist gleich dem vektoriellen Produkt aus dem Radiusvektor  $(X, Y, Z)$  und dem durch

25) „Leçons sur la théorie anal. de la chal.“ In seiner Behandlung meint *Lamé* nicht angenommen zu haben, dass das Medium nach zwei entgegengesetzten Richtungen gleiche Wärmeleitungsfähigkeit besitzt; dass die Meinung irrig sei, hat *Minnigerode* in seiner Dissertation „Über Wärmeleitung in Krystallen“, Göttingen 1862, bewiesen. Die Theorien von *Duhamel* und *Lamé* basieren auf einer Betrachtung des Wärmeaustausches unter benachbarten Molekülen. Dieselben Gleichungen kommen in den Theorien der Elektrizitätsströmungen, der dielektrischen und magnetischen Polarisation vor. Vgl. *Maxwell's „Theory of electricity“* 1, p. 418; 2, p. 63, 3. Aufl.

26) *G. G. Stokes*, Cambr. and Dubl. Math. J. (2) 6 (1851), p. 215, oder „Math. and phys. Papers“ 3, p. 203, hat die Wirkung der Koeffizienten  $\mu_1, \mu_2, \mu_3$  bez.  $\omega_1, \omega_2, \omega_3$  (s. folgende S.) auf die Form der Strömungskurven in einem Körper untersucht, welcher einen Quellenpunkt enthält; er zeigt, dass eine gewisse spiralförmige Bewegung bei Krystallen auftritt, welche keine oder nur eine einzige Symmetrieaxe besitzen. Über die spiralförmige Bewegung siehe auch *Boussinesq*, Par. C. R. 66 (1868), p. 1194.

27) Siehe *Boussinesq*, Par. C. R. 65 (1867), p. 104; 66 (1868), p. 1194; J. de math. (2) 14 (1869), p. 265. Auch *Lamé*, „Leçons sur la théorie de la chal.“, p. 35 u. ff.

28) *Duhamel*, J. éc. polyt. 13, cah. 21 (1832), p. 377.

die Werte der  $\mu$  gegebenen Vektor  $(\mu_1, \mu_2, \mu_3)$ . Er hat demnach die Richtung senkrecht zur Ebene durch den Radiusvektor  $(X, Y, Z)$  und die Gerade, deren Richtungskoeffizienten mit  $(\mu_1, \mu_2, \mu_3)$  proportional sind; die absolute Grösse dieses Vektors ist

$$(X^2 + Y^2 + Z^2)^{\frac{1}{2}} (\mu_1^2 + \mu_2^2 + \mu_3^2)^{\frac{1}{2}} \sin \varphi,$$

worin  $\varphi$  den zwischen  $(X, Y, Z)$  und  $(\mu_1, \mu_2, \mu_3)$  enthaltenen Winkel bedeutet. Wählt man die Hauptachsen der Leistungsfähigkeit als Koordinatenachsen, so verschwinden die  $\lambda$ ; für  $\kappa_{11}, \kappa_{22}, \kappa_{33}$  schreiben wir kürzer  $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3$ . Bezeichnen wir noch die Komponenten des Vektors  $(\mu_1, \mu_2, \mu_3)$  im neuen Koordinatensystem mit  $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ , so haben wir den Vektor  $\Omega$  nunmehr durch die folgenden Formeln zu bestimmen:

$$\Omega_x = \kappa_1 X + \omega_3 Y - \omega_2 Z,$$

$$\Omega_y = \kappa_2 Y + \omega_1 Z - \omega_3 X,$$

$$\Omega_z = \kappa_3 Z + \omega_2 X - \omega_1 Y;$$

es hat sich also herausgestellt, dass nur sechs unabhängige Konstanten der Leistungsfähigkeit existieren, zu denen die drei Richtungsgrössen hinzukommen, welche die Lage der Hauptachsen definieren. Die Konstanten  $\kappa_1, \kappa_2, \kappa_3$  heissen die *Hauptleistungsfähigkeiten des Krystals*; mit Rücksicht auf die Symmetrie der einzelnen Krystallgruppen lässt sich zeigen, dass in gewissen Fällen die Konstanten  $\omega_1, \omega_2, \omega_3$  Null sein müssen.

Geradeso wie bei einem isotropen Körper ergiebt sich jetzt, dass die Temperaturfunktion in einem leitenden Krystall der Gleichung

$$\gamma \varrho \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial \Omega_x}{\partial x} + \frac{\partial \Omega_y}{\partial y} + \frac{\partial \Omega_z}{\partial z} = 0$$

Genüge leistet; nimmt man die Hauptachsen der Leistungsfähigkeit als Koordinatenachsen, so lässt sich die partielle Differentialgleichung der Wärmebewegung in der einfachen Form schreiben

$$\frac{\partial u}{\partial t} = k_1 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + k_2 \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + k_3 \frac{\partial^2 u}{\partial z^2},$$

worin

$$k_1 = \frac{\kappa_1}{\gamma \varrho}, \quad k_2 = \frac{\kappa_2}{\gamma \varrho}, \quad k_3 = \frac{\kappa_3}{\gamma \varrho}$$

als Haupttemperaturleitfähigkeiten bezeichnet werden können. Diese Form gilt, gleichviel ob die Konstanten  $\omega$  verschwinden oder nicht, indem sich die mit diesen Konstanten behafteten Glieder in der Differentialgleichung der Wärmebewegung gegenseitig zerstören. Schreibt man schliesslich noch, indem man unter  $k$  eine ganz beliebige Grösse von der Dimension der Temperaturleitfähigkeit versteht:

$$x' = \sqrt{\frac{k}{k_1}} x, \quad y' = \sqrt{\frac{k}{k_2}} y, \quad z' = \sqrt{\frac{k}{k_3}} z,$$

so reduziert sich die Gleichung auf dieselbe Form wie bei einem isotropen Körper, nämlich

$$\frac{\partial u}{\partial t} = k \Delta u;$$

die in Nr. 3 enthaltenen Sätze über Lösungen dieser Gleichung lassen sich daher unmittelbar auf den vorliegenden Fall übertragen.

**5. Die lineare Wärmeleitung.** Wenn die Wärmebewegung solcher Art ist, dass die isothermischen Flächen parallele Ebenen sind, so hängt die Temperatur ausser von der Zeit nur von einer Raumkoordinate ab. In diesem Fall, wo die Bewegung *linear* genannt wird, reduziert sich die Gleichung der Wärmeleitung auf die Form

$$(13) \quad \gamma \varrho \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \kappa \frac{\partial u}{\partial x} \right);$$

wenn  $\kappa$  als konstant angenommen und wieder  $k = \frac{\kappa}{\gamma \varrho}$  gesetzt wird, hat die Gleichung die Form<sup>29)</sup>

$$(14) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}.$$

Diese Annahme einer konstanten Leistungsfähigkeit wird den Untersuchungen von *Fourier*, *Poisson* und anderen zu Grunde gelegt. Um die Differentialgleichungen (13) oder (14) anwenden zu können, wird vorausgesetzt, entweder dass der Leiter in der Richtung der  $yz$ -Ebene unendlich ausgedehnt ist, oder dass der leitende Körper aus einem Stab besteht, der vor seitlicher Ausstrahlung geschützt ist.

Hat man es anderseits mit einem Stabe zu thun, der in ein Medium von konstanter Temperatur (die wir gleich Null annehmen können) seitlich ausstrahlt, so lässt sich, unter den Voraussetzungen, dass der Querschnitt und die äussere Leistungsfähigkeit konstant sind, die Differentialgleichung für die Wärmebewegung auf die Form (2) reduzieren. Die Gleichung lautet nämlich in diesem Fall zunächst:

$$(15) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - h' u,$$

29) Mit der Integration dieser Gleichung haben sich viele Mathematiker beschäftigt; u. a. *Laplace*, J. éc. polyt. cah. 15 (1809), p. 255; *Fourier*, „Théorie“; *Poisson*, „Théorie“; *Ampère*, J. éc. polyt. 10, p. 587; *L. Schlafli*, J. f. Math. 72 (1870), p. 263; *A. Harnack*, Zeitschr. Math. Phys. 32 (1887), p. 91; *S. v. Kowalewski*, J. f. Math. 80 (1875), p. 22; *G. Darboux*, Par. C. R. 106, p. 651; *P. Appell*, J. de math. (4) 8 (1892), p. 187. Siehe auch *Jordan*, „Cours d'Analyse“ 3; *Boussinesq*, „Cours d'Analyse infinitésimale“; *Riemann-Hattendorff* und *Riemann-Weber*, „Part. Differentialgl.“

wo  $h'$  eine von dem Umfang des Querschnitts und der äusseren Leistungsfähigkeit abhängige Konstante ist; (genauere Definition derselben in Nr. 15, wo indessen wieder einfacher  $h$  statt  $h'$  geschrieben ist); setzt man

$$(16) \quad u = e^{-h't} v,$$

so genügt  $v$  einer Gleichung, die mit (14) der Form nach übereinstimmt<sup>30)</sup>.

Eine einfache Lösung der Differentialgleichung (14) ist

$$u = A e^{\alpha x + k \alpha^2 t},$$

wo  $A, \alpha$  willkürliche reelle oder komplexe Zahlen darstellen; schreibt man  $\alpha = p \pm iq$ , so ergibt sich als Lösung

$$u = A e^{px + k(p^2 - q^2)t} \frac{\cos}{\sin} (qx + 2kpqt),$$

oder als besonderer Fall derselben

$$u = A e^{-km^2 t} \frac{\cos}{\sin} mx.$$

Durch Zusammensetzung solcher Lösungen, in denen den Konstanten  $p, q$ , resp.  $m$ , eine unendliche Anzahl verschiedener Werte zugeschrieben wird, haben *Fourier*, *Poisson* und *Duhamel* Ausdrücke in der Form von unendlichen Reihen und bestimmten Integralen erhalten, welche die Temperatur in speziellen Fällen der linearen Wärmeleitung ausdrücken. Indem sich *Fourier* die Aufgabe stellte, die einem *willkürlich* gegebenen Anfangstemperaturzustand entsprechende Lösung in der angegebenen Form zu erhalten, wurde er auf seine bahnbrechenden Untersuchungen der sogenannten *Fourier'schen* Reihen und Integrale geführt, welche in ihrer späteren Entwicklung einen so grossen Einfluss auf die reine Mathematik ausgeübt und so viele Anwendungen in der mathematischen Physik gefunden haben. Die wichtigsten auf diese Weise erhaltenen Resultate führen wir hier an.

a) Es sei ein unendlich ausgedehnter Leiter durch die beiden Ebenen  $x = 0, x = a$  begrenzt; wenn die Ebenen die konstanten Temperaturen  $u_0, u_1$  haben, und dieser Zustand so lange gedauert hat, dass der Anfangszustand keinen Einfluss mehr hat, so ist die Bewegung eine stationäre, und die Temperatur wird ausgedrückt durch<sup>31)</sup>

$$u = u_0 + (u_1 - u_0) \frac{x}{a}.$$

b) Ein Stab von der Länge  $a$  gebe Wärme durch Strahlung an

30) *Poisson*, „Théorie“, p. 265.

31) *Fourier*, „Théorie“, chap. VII.

ein Medium ab, welches die konstante Temperatur Null hat, und es gelten sonst die gleichen Bedingungen wie unter a), so ergibt sich für die Temperatur im Zustand des Gleichgewichts<sup>32)</sup>

$$u = \left[ u_0 \sin \left\{ \sqrt{\frac{k}{k'}} (a - x) \right\} + u_1 \sin \left( \sqrt{\frac{k}{k'}} x \right) \right] / \sin \left( a \sqrt{\frac{k}{k'}} \right).$$

Wenn  $a$  unendlich gross gesetzt wird, so erhält man die Lösung

$$u = u_0 e^{-\sqrt{\frac{k}{k'}} x}$$

für den Fall eines unendlich langen Stabes, dessen Ende  $x = 0$  die konstante Temperatur  $u_0$  hat, und welcher die an diesem Ende ein-tretende Wärme durch laterale Strahlung verliert.

c) Es sei die Anfangstemperatur eines Leiters durch

$$f(x) = \sum_{n=1}^{n=\infty} A_n \sin \frac{n\pi x}{a}$$

ausgedrückt und die Temperatur der beiden Grenzflächen  $x = 0, x = a$  Null. Die Lösung<sup>33)</sup> ist in diesem Fall gegeben durch die Fourier-sche Reihe:

$$u = \sum A_n e^{-\frac{k n^2 \pi^2}{a^2} t} \sin \frac{n\pi x}{a}$$

oder

$$u = \frac{2}{a} \sum e^{-\frac{k n^2 \pi^2}{a^2} t} \sin \frac{n\pi x}{a} \int_0^a f(x') \sin \frac{n\pi x'}{a} dx'.$$

Wenn  $a$  unendlich gross wird, so erhalten wir das Fourier'sche Integral:

$$u = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty e^{-k\alpha^2 t} f(x') \sin \alpha x \sin \alpha x' d\alpha dx'.$$

d) Für den in c) beschriebenen Leiter ist, wenn die Grenzebenen verschiedene konstante Temperaturen  $u_0, u_1$  haben<sup>34)</sup>,

$$\begin{aligned} u &= u_0 + (u_1 - u_0) \frac{x}{a} - \frac{2}{\pi} \sum_1^\infty \frac{1}{n} \{ u_0 - u_1 (-1)^n \} e^{-\frac{k n^2 \pi^2}{a^2} t} \sin \frac{n\pi x}{a} \\ &\quad + \frac{2}{a} \sum e^{-\frac{k n^2 \pi^2}{a^2} t} \sin \frac{n\pi x}{a} \int_0^a f(x') \sin \frac{n\pi x'}{a} dx'. \end{aligned}$$

32) Fourier, „Théorie“, chap. I, sect. V. Wegen der experimentellen Bestätigung dieser Formel vgl. Nr. 20 dieses Art.

33) Fourier, „Théorie“, chap. IX.

34) Duhamel, J. éc. polyt. 14, cah. 22 (1833).

Hier ergiebt sich die Bedeutung der beiden ersten Terme der rechten Seite aus a), die des letzten aus c). Der dritte Term bedeutet diejenige Temperatur, die unser Leiter haben würde, wenn seine Anfangstemperatur gleich  $-u_0$  —  $(u_1 - u_0) \frac{x}{a}$  ist und seine Grenzebenen auf der Temperatur Null gehalten werden.

e) Die Lösung für denselben Leiter wie in d), wobei aber jetzt die Temperaturen der Grenzebenen vorgeschriebene Funktionen der Zeit  $\varphi_0(t)$ ,  $\varphi_1(t)$  sein mögen, lässt sich nach Gl. (12) aus der Lösung in d) durch Zusammensetzung ableiten; sie lautet<sup>35)</sup>

$$u = \frac{2k\pi}{a^2} \sum n \sin \frac{n\pi x}{a} \int_0^t e^{-\frac{k n^2 \pi^2}{a^2}(t-t')} \{ \varphi_0(t') - (-1)^n \varphi_1(t') \} dt' \\ + \frac{2}{a} \sum e^{-\frac{k n^2 \pi^2}{a^2} t} \sin \frac{n\pi x}{a} \int_0^a f(x') \sin \frac{n\pi x'}{a} dx'.$$

Dieser Ausdruck stellt die Temperatur an den Grenzflächen selbst ersichtlich nicht dar, ergiebt aber die richtigen Oberflächenwerte  $\varphi_0(t)$ ,  $\varphi_1(t)$ , wenn man, von  $x > 0$  oder  $x < a$  kommend, den Limes von  $u$  für  $x = 0$  oder  $x = a$  bildet.

Setzen wir  $\varphi_0(t) = \varphi_1(t) = \varphi(t)$ , so wird der erste Teil des obigen Ausdrucks

$$\frac{4k\pi}{a^2} \sum (2n+1) \sin \frac{(2n+1)\pi x}{a} \int_0^t e^{-\frac{k(2n+1)^2\pi^2}{a^2}(t-t')} \varphi(t') dt'.$$

Diese Formel lässt sich auf den Fall eines dünnen, ringförmigen<sup>36)</sup> Leiters von der Länge  $a$  mit konstantem Querschnitt anwenden, unter der Voraussetzung, dass der Querschnitt  $x = 0$  die vorgeschriebene Temperatur  $\varphi(t)$  hat, und dass keine laterale Strahlung stattfindet.

f) Die Temperatur eines Ringes, dessen Anfangstemperatur Null ist, von dem ein Querschnitt ( $x = 0$ ) auf der konstanten Temperatur  $u_0$  gehalten wird und der in ein umgebendes Medium von der konstanten Temperatur Null ausstrahlt, ist mit Rücksicht auf den letzten Ausdruck und die Transformation (16) durch die Formel gegeben:

35) Poisson, J. éc. polyt. cah. 19, p. 69; Fourier, Par. mém. 8 (1829), p. 581 (Oeuvres 2, p. 145); Dirichlet, J. f. Math. 5 (1830), p. 287 (Werke 1, p. 161).

36) Die Wärmeleitung in einem dünnen Ring hat Fourier behandelt, siehe „Théorie“, chap. IV.

$$u = u_0 \frac{4\pi}{a^2} \sum (2n+1) \sin \frac{(2n+1)\pi x}{a} \left\{ 1 - e^{-\left[ \frac{h' + k \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{a^2}}{k' + \frac{(2n+1)^2 \pi^2}{a^2}} \right] t} \right\}.$$

g) Betrachten wir nun den Fall eines durch die Ebenen  $x=0$ ,  $x=a$  begrenzten Leiters, bei welchem Strahlung über die beiden Grenzebenen stattfindet (vgl. auch Nr. 23). Wenn die Temperatur der Umgebung in beiden Fällen Null ist, so lassen sich Lösungen von der Form

$$u = \sum e^{-k\lambda^2 t} (A_\lambda \cos \lambda x + B_\lambda \sin \lambda x)$$

anwenden, wo  $\lambda$  eine der unendlich vielen reellen Wurzeln der beiden Gleichungen

$$\operatorname{tg} \frac{\lambda a}{2} = + \frac{h}{\lambda}, \quad \operatorname{tg} \frac{\lambda a}{2} = - \frac{\lambda}{h}$$

bezeichnet. Fourier hat die Entwicklung einer willkürlich gegebenen Funktion in der Form einer Reihe  $\sum (A_\lambda \cos \lambda x + B_\lambda \sin \lambda x)$  untersucht<sup>37)</sup>. Wenn  $f(x)$  die Anfangstemperatur ist, so lautet das Resultat<sup>38)</sup>

$$u = 2 \sum_{r=1}^{r=\infty} e^{-k\lambda_r^2 t} \frac{\lambda_r \cos \lambda_r x + h \sin \lambda_r x}{2h + a(h^2 + \lambda_r^2)} \int_0^a (\lambda_r \cos \lambda_r x' + h \sin \lambda_r x') f(x') dx'.$$

Im Fall  $a = \infty$  wird die entsprechende Formel

$$u = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty f(x') e^{-k\lambda^2 t} \frac{(\lambda \cos \lambda x + h \sin \lambda x)(\lambda \cos \lambda x' + h \sin \lambda x')}{h^2 + \lambda^2} d\lambda dx'.$$

Im letzteren Falle braucht man, wenn die Temperatur der Umgebung  $\varphi(t)$  anstatt Null ist, nur den Ausdruck

$$\frac{2h}{\pi} \int_0^t dt' \int_0^\infty \int_0^\infty \varphi(t') \lambda^2 e^{-k\lambda^2(t-t')} \frac{(\lambda \cos \lambda x + h \sin \lambda x)(\lambda \cos \lambda x' + h \sin \lambda x')}{h^2 + \lambda^2} d\lambda dx'$$

hinzuzufügen, um die nunmehrige Temperaturverteilung im Innern des Leiters zu erhalten.

h) Es sei ein unendlich ausgedehnter Leiter durch die Ebene  $x=0$  begrenzt und die Temperatur der Grenzebene sei  $A \cos(\lambda t + \beta)$ , so lässt sich leicht verifizieren oder auch aus der Formel in e) ableiten, dass die Temperatur im leitenden Körper

$$A e^{-\sqrt{\frac{\lambda}{2k}} x} \cos \left( \lambda t - x \sqrt{\frac{\lambda}{2k}} + \beta \right)$$

37) Fourier, „Théorie“, chap. VII.

38) Poisson, „Théorie“, p. 267, 323. Poisson behandelt auch den allgemeinen Fall der Ausstrahlung in einen Raum von beliebiger Temperatur, ebenda p. 264.

ist<sup>39)</sup>), vorausgesetzt, dass der Zustand schon so lange gedauert hat, dass alle Spuren der Anfangstemperatur verschwunden sind. Diese Formel findet Anwendung auf die Temperatur der Erde, wobei das in Betracht kommende Stück der Erdoberfläche als eben angesehen wird<sup>40)</sup>. Es geht aus der Formel hervor, dass die Amplitude einer Temperaturschwankung nach der Tiefe hin schnell abnimmt und in einer gewissen Tiefe unmerklich wird. Die Maxima pflanzen sich mit der Geschwindigkeit  $\sqrt{2k\lambda}$  in die Tiefe fort; diese Geschwindigkeit nimmt ab, wenn die Periode wächst; insbesondere pflanzen sich die Tagesmaxima schneller fort als die Jahresmaxima.

Wenn Strahlung an der Grenzfläche  $x = 0$  in ein Medium stattfindet, dessen Temperatur  $A \cos(\lambda t + \beta)$  ist, so ergibt sich<sup>41)</sup> für die Temperatur in einem Punkt des Leiters

$$Ah \left\{ h^2 + h \sqrt{\frac{2\lambda}{k}} + \frac{\lambda}{k} \right\}^{-\frac{1}{2}} e^{-\sqrt{\frac{\lambda}{2k}}x} \cos \left( \lambda t - x \sqrt{\frac{\lambda}{2k}} + \beta - \varepsilon_\lambda \right),$$

wo

$$\operatorname{tg} \varepsilon_\lambda = \frac{\sqrt{\lambda}}{h\sqrt{2k} + \sqrt{\lambda}}.$$

Wenn die Temperatur der Umgebung  $\varphi(t)$  ist und die Anfangstemperatur des Leiters  $f(x)$ , kann die Temperatur des Körpers durch<sup>42)</sup>

$$\begin{aligned} & \frac{h}{\pi} \int_0^\infty dt' \int_0^\infty \frac{\varphi(t') e^{-\sqrt{\frac{\lambda}{2k}}x} \cos \left\{ \lambda(t-t') - \sqrt{\frac{\lambda}{2k}}x - \varepsilon_\lambda \right\}}{\left\{ h^2 + h \sqrt{\frac{2\lambda}{k}} + \frac{\lambda}{k} \right\}^{\frac{1}{2}}} d\lambda \\ & + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \int_0^\infty f(x') e^{-k\varrho^2 t} \frac{(\varrho \cos \varrho x + h \sin \varrho x)(\varrho \cos \varrho x' + h \sin \varrho x')}{h^2 + \varrho^2} d\varrho dx' \end{aligned}$$

dargestellt werden; dieses Resultat ist mit dem am Ende von g) angegebenen äquivalent.

i) Aus dem Fourier'schen Integrale folgt, dass die Temperatur in einem Punkt eines unendlich ausgedehnten Körpers, dessen Anfangstemperatur  $f(x)$  ist, durch die Formel<sup>43)</sup>

39) Poisson, „Théorie“, p. 346.

40) Den entsprechenden Fall der Kugeloberfläche behandelt Fourier in der Preisschrift von 1811, Par. mém. 5 (1821/22), p. 153, Oeuvres 2, p. 1.

41) Poisson, „Théorie“, p. 330 und supplément; siehe auch Kelvin, Cambr. Math. J. 3 (1842), p. 206 oder „Math. and phys. Papers“ 1, p. 10—21.

42) Poisson, „Théorie“, p. 334.

43) Fourier, „Théorie“, chap. IX, wo die anderen Formen auch angegeben werden.

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} d\alpha \int_0^{\infty} f(x') e^{-k\alpha^2 t} \cos \alpha(x - x') dx'$$

dargestellt ist. Dieses Resultat lässt sich auf die folgenden beiden Formen bringen, von denen die zweite schon vor *Fourier* von *Laplace*<sup>44)</sup> behandelt worden ist:

$$\frac{1}{2\sqrt{\pi k t}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x') e^{-\frac{(x-x')^2}{4kt}} dx',$$

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-q^2} f(x + 2q\sqrt{kt}) dq.$$

Im besonderen sei  $f(x) = u_1$  für  $x > 0$ ,  $f(x) = u_2$  für  $x < 0$ ; dann erhält man aus der zweiten Form für die Temperatur zur Zeit  $t$  an der Stelle  $x$ :

$$\frac{u_1 + u_2}{2} + \frac{u_1 - u_2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{kt}}} e^{-q^2} dq. \quad ^{45)} \quad ^{46)}$$

Nimmt man z. B.  $u_1 = 0$ ,  $u_2 = 2$ , so wird an der Stelle  $x = 0$  dauernd die Temperatur  $u = (u_1 + u_2)/2 = 1$  herrschen. Die vorige Formel geht in diesem Falle über in

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-q^2} dq.$$

**6. Die Behandlung der linearen Wärmebewegung nach der Methode der Quellpunkte.** Wenn in einem unendlich ausgedehnten leitenden Körper die Anfangstemperatur  $\varphi(x)$  überall verschwindet, mit Ausnahme der Umgebung einer einzelnen Ebene  $x'$ , so ist die Temperatur zur Zeit  $t$  im Punkte  $x$

$$\frac{Q}{2\sqrt{\pi k t}} e^{-\frac{(x-x')^2}{4kt}},$$

44) *Laplace*, J. éc. polyt. cah. 15 (1809), p. 255 (Oeuvres 13).

45) *Kelvin* hat diese Formel benutzt, um die Zeit abzuschätzen, die verstrichen ist, seit die Erdoberfläche fest wurde, siehe Edinb. Trans. 23 (1862) oder „Math. and phys. Papers“ 3, p. 295; „On the secular cooling of the earth“; auch *Thomson* und *Tait*, Natural philosophy, appendix D.

46) Tafeln zur Berechnung dieses in der Wärmeleitung ebenso wie in der Gasttheorie und der Wahrscheinlichkeitsrechnung wichtigen Integrals finden sich in jedem grösseren Handbuch über Wahrscheinlichkeitsrechnung. Näheres hierüber in Eneykl. ID 1, Art. *Czuber*, Anm. 123, und ID 2, Art. *Bauschinger*, Nr. 4.

vorausgesetzt, dass  $\int \varphi(x') dx'$  eine endliche Grenze  $Q$  besitzt. Indem wir die Aufmerksamkeit auf eine der  $x$ -Achse parallele Gerade beschränken, nennen wir den Punkt  $x'$  einen momentanen *Quellpunkt*<sup>47)</sup> von der Stärke  $Q$ . Mit  $Q = 1$  ergibt sich die sogenannte Hauptlösung

$$\frac{1}{2\sqrt{\pi k t}} e^{-\frac{(x-x')^2}{4kt}}$$

der Differentialgleichung der linearen Wärmebewegung; dieselbe spielt hier eine ähnliche Rolle, wie die Lösung  $1/r$  in der gewöhnlichen Potentialtheorie.

Wenn Wärme im Punkt  $x'$  kontinuierlich erzeugt wird und die in der Zeit  $dt'$  erzeugte Wärmemenge  $\varphi(t') dt'$  beträgt, so ist die Temperatur zur Zeit  $t$

$$\int_0^t \frac{1}{2\sqrt{\pi k(t-t')}} \varphi(t') e^{-\frac{(x-x')^2}{4k(t-t')}} dt';$$

in diesem Fall heisst der Punkt  $x'$  ein kontinuierlicher Quellpunkt.

Wenn zwei momentane Quellpunkte von der Stärke  $Q$  resp. —  $Q$  in den Punkten  $x' + dx'$ ,  $x'$  existieren, so zwar, dass „ihr Moment“  $Q \cdot dx' = P$  einen endlichen Wert hat, so entsteht im Punkt  $x'$  ein *Doppelquellpunkt*, welcher die Temperatur

$$\frac{P}{4\sqrt{\pi(kt)^{\frac{3}{2}}}} (x - x') e^{-\frac{(x-x')^2}{4kt}}$$

im Punkte  $x$  verursacht; die Grösse  $P$  heisst die Stärke des Doppelquellpunktes.

Die von einem kontinuierlichen Doppelquellpunkt verursachte Temperatur ist

$$\frac{1}{4\sqrt{\pi k^{\frac{3}{2}}}} \int_0^t \frac{x - x'}{(t - t')^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{(x-x')^2}{4k(t-t')}} \varphi(t') dt',$$

47) Der Gebrauch von Quellpunkten in dieser Theorie röhrt in der Hauptsache von *Kelvin* her; siehe „Encycl. Britann.“, 9. Aufl., 11, p. 587, oder „Math. and phys. Papers“ 2, p. 41, wo viele Anwendungen gemacht werden. Die sogleich zu nennende „Hauptlösung“ war indessen schon *Poisson* bekannt; Par. mém. 2 (1818), p. 151; Bull. soc. philom. 1822, p. 83. Ihre Deutung als Wirkung eines Quellpunktes findet sich gelegentlich bei *Fourier*, „Théorie“, Nr. 374 und 378.

wo  $\varphi(t')$  die Stärke zur Zeit  $t'$  bezeichnet; wenn  $x$  sich dem Wert  $x'$  nähert, so hat dieser Ausdruck den Grenzwert  $\frac{1}{2k}\varphi(t)$ , falls  $x > x'$ , oder  $-\frac{1}{2k}\varphi(t)$ , falls  $x < x'$ .

Besonders fruchtbar erweist sich die Methode der Quellpunkte im Zusammenhang mit dem *Symmetrieprinzip* (*Spiegelungsprinzip*). Nach diesem Prinzip verfährt man, um die Temperaturfunktion in einem begrenzten Raum zu bestimmen, allgemein gesprochen so, dass man den betr. Raum und zugleich die Temperaturfunktion ins Unendliche fortsetzt. Der Gesamtverlauf der Temperaturfunktion wird durch ihre singulären Punkte bestimmt, welche, wenn in dem ursprünglich gegebenen Raum Quellpunkte vorgeschrieben waren, teilweise aus diesen, teilweise aus Quellpunkten in der Fortsetzung des Raumes bestehen. Die letzteren sucht man in solcher Weise zu bestimmen, dass den Grenzbedingungen an der Oberfläche des Raumes Genüge geleistet wird. In einfachen Fällen, z. B. wenn der Leiter durch eine oder mehrere Ebenen begrenzt wird, lassen sich die erforderlichen neuen Quellpunkte als Spiegelbilder der ursprünglich gegebenen, ohne Anwendung von Rechenoperationen, unmittelbar konstruieren. Insbesondere kann man in solchen Fällen, indem man in dem ursprünglichen Gebiet *einen* Quellpunkt von beliebiger Lage annimmt, die „Green'sche Funktion“  $v$  (vgl. Nr. 3) für das betr. Gebiet herstellen. Auch Doppelquellpunkte können an den Grenzebenen auf ähnliche Weise gespiegelt werden wie einfache Quellpunkte.

Übrigens ist das Symmetrieprinzip nicht notwendig an die Vorstellung der Quellpunkte gebunden, in welchem Falle seine Verwendung nur besonders anschaulich wird. Es ergiebt sich dieses schon daraus, dass man jede beliebige Temperaturverteilung als Verteilung von Quellpunkten ansehen kann. In der That handelt Lamé, der als Erster das Spiegelungsverfahren in der Wärmeleitungstheorie systematisch anwendete (vgl. Nr. 7g) stets von kontinuierlichen Temperaturverteilungen, die er in den Außenraum des fraglichen Gebietes symmetrisch fortsetzt.

a) Der nach der positiven Richtung unendlich ausgedehnte Körper sei durch die Ebene  $x = 0$  begrenzt, und diese Grenzebene habe die Nulltemperatur; die anfängliche Temperaturverteilung betrachte man als eine Verteilung von Quellpunkten von der Stärke  $f(x')dx'$  an der Stelle  $x'$ . Ihr Spiegelbild besteht aus einer Verteilung von Quellpunkten in der Fortsetzung des Körpers nach der negativen Richtung der  $x$ -Achse, so dass im Punkte  $-x'$  die Stärke  $-f(x')dx'$  beträgt. Die Temperaturverteilung zur Zeit  $t$  ist durch

$$\frac{1}{2\sqrt{\pi k t}} \int_0^\infty \left\{ e^{-\frac{(x-x')^2}{4kt}} - e^{-\frac{(x+x')^2}{4kt}} \right\} f(x') dx',$$

oder die äquivalente Formel

$$\frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{-x}{2\sqrt{kt}}}^{\frac{x}{2\sqrt{kt}}} f(2\beta\sqrt{kt} + x) e^{-\beta^2} d\beta - \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{-x}{2\sqrt{kt}}}^{\frac{x}{2\sqrt{kt}}} f(2\beta\sqrt{kt} - x) e^{-\beta^2} d\beta$$

ausgedrückt.

Wenn die Temperatur an der Grenze eben gleich  $\varphi(t)$  vorgeschrieben ist, so denken wir uns einen kontinuierlichen Doppelquellpunkt von der Stärke  $2k\varphi(t')dt'$  an der Grenze; die durch denselben verursachte Temperaturverteilung<sup>48)</sup> wird durch

$$\frac{x}{2\sqrt{\pi k}} \int_0^t \frac{1}{(t-t')^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{x^2}{4k(t-t')}} \varphi(t') dt',$$

oder den äquivalenten Ausdruck

$$\frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{\frac{-x}{2\sqrt{kt}}}^{\frac{x}{2\sqrt{kt}}} e^{-q^2} \varphi\left(t - \frac{x^2}{4kq^2}\right) dq$$

dargestellt.

b) Der Ausdruck

$$\frac{1}{2\sqrt{\pi k t}} \int_0^a f(x') \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \left\{ e^{-\frac{(x-x'-2na)^2}{4kt}} - e^{-\frac{(x+x'-2na)^2}{4kt}} \right\} dx'$$

stellt die Temperaturverteilung in einem durch  $x=0$ ,  $x=a$  begrenzten Körper dar, wenn die Grenzen die Temperatur Null haben und  $f(x)$  die Anfangstemperatur ist. Hier werden Quellpunkte von der Stärke  $f(x')dx'$  an den Stellen  $x'+2na$ , und von der Stärke  $-f(x')dx'$  an den Stellen  $-x'+2na$  in Betracht gezogen.

Wenn die Grenze  $x=0$  die Temperatur  $\varphi(t)$  hat, und die andere Grenze die Temperatur Null, so erhalten wir den hinzukommenden Ausdruck durch eine Verteilung von Doppelquellpunkten von abwechselnden Zeichen in den Punkten  $2na$ , wo  $n$  alle positiven und negativen ganzen Zahlwerte hat. Der hinzuzufügende Ausdruck lautet:

---

48) Siehe Kelvin, Lond. Proc. R. S. 7 (1855), p. 382, oder „Math. and phys. Papers“ 2, p. 61: „On the theory of the electric telegraph“.

$$\frac{1}{2\sqrt{\pi k}} \int_0^t \varphi(t') \sum_{n=-\infty}^{n=+\infty} \left\{ (-1)^n (x + 2na) e^{-\frac{(x+2na)^2}{4k(t-t')}} \right\} \frac{dt'}{(t-t')^{\frac{3}{2}}}.$$

Ein entsprechender Ausdruck ist hinzuzufügen, wenn die Grenzebene  $x = a$  nicht die Temperatur 0, sondern eine beliebig wechselnde Temperatur hat. Durch Addition der drei vorangehenden Ausdrücke erhalten wir eine andere Form der in Nr. 5 e) angegebenen Lösung.

c) Wenn einem Ringe von der Länge  $a$  und der gleichmässigen Anfangstemperatur Null eine Wärmemenge  $Q$  zur Zeit  $t = 0$  im Punkte  $x = 0$  zugeführt wird und sich im Ringe ausbreitet, so ist die Temperaturverteilung durch

$$\frac{Q}{2\sqrt{\pi k t}} \sum_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{(x+na)^2}{4kt}}$$

ausgedrückt. Diese Formel erhält man, wenn man sich den Ring in fortgesetzter Wiederholung auf eine unendliche Gerade abgebildet denkt und auf dieser eine Verteilung von momentanen Quellpunkten in den Punkten  $x = na$ , alle von der gleichen Stärke  $Q$ , anbringt. Der vorstehende Ausdruck ist, bis auf einen konstanten Faktor, identisch mit einer der in der Theorie der elliptischen Funktionen vorkommenden  $\theta$ -Funktionen. Löst man dieselbe Aufgabe nach der Fourier'schen Methode der Reihenentwicklung und vergleicht die entstehenden Resultate, so erhält man eine wichtige Formel aus der Transformationstheorie der  $\theta$ -Funktionen<sup>49)</sup>.

d) Wenn der von der Ebene  $x = 0$  begrenzte Körper von einem Medium umgeben ist, dessen Temperatur durch  $\varphi(t)$  ausgedrückt wird, so ist der von der Anfangstemperatur unabhängige Teil der Temperaturverteilung im Körper<sup>50)</sup>

$$\frac{2h}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty dz \int_{\frac{x+z}{2\sqrt{kt}}}^\infty e^{-q^2-hz} \varphi \left\{ t - \frac{(x+z)^2}{4kq^2} \right\} dq;$$

hier sind Doppelquellpunkte von der Stärke  $he^{-hz}dz \cdot \varphi(t)$  in jedem Punkt  $-z$  auf der negativen Seite der  $x$ -Axe verteilt. Der vom Anfangszustand abhängige Teil der Temperaturverteilung<sup>51)</sup> ist

49) Vgl. z. B. H. Poincaré, „Th. de la propagation de la chaleur“, p. 91 ähnlich schon bei Poisson, „Théorie“, suppl. p. 51.

50) E. W. Hobson, Cambr. Proc. 6 (1888), p. 184; eine andere äquivalente Formel hat Boussinesq durch eine allgemeine Methode der Integration erhalten; siehe das Buch „Applications des potentiels“, Paris 1885, p. 404.

51) G. H. Bryan, Cambr. Phil. Soc. Proc. 7 (1889), p. 246.

$$\frac{1}{2\sqrt{\pi k t}} \int_0^\infty \left\{ e^{-\frac{(x-x')^2}{4kt}} + e^{-\frac{(x+x')^2}{4kt}} \right\} f(x') dx' \\ = \frac{2h}{2\sqrt{\pi k t}} \int_0^\infty dz \int_0^\infty e^{-hz - \frac{(x+x'+z)^2}{4kt}} f(x') dx'.$$

Dabei wird der Quellpunkt  $f(x') dx'$  durch eine gleich starke Quelle im Punkte  $-x'$  und eine Verteilung von Quellpunkten von der Stärke  $-2he^{-hz} dz f(x') dx'$  in den Punkten  $-(x'+z)$  abgebildet.

Im Fall  $\varphi(t) = 0$ ,  $f(x) = C$  ist die Temperatur in einem Punkte des sich abkühlenden Körpers

$$\frac{C}{2\sqrt{\pi k t}} \left\{ \int_0^\infty \left\{ e^{-\frac{(x-x')^2}{4kt}} + e^{-\frac{(x+x')^2}{4kt}} \right\} dx' - 2h \int_0^\infty dz \int_0^\infty e^{-hz} \cdot e^{-\frac{(x+x'+z)^2}{4kt}} dx' \right\}.$$

Die semikonvergente Reihe<sup>52)</sup>

$$\frac{C}{h\sqrt{\pi k t}} \left\{ 1 - \frac{1}{2h^2 k t} + \frac{1 \cdot 3}{(2h^2 k t)^2} - \frac{1 \cdot 3 \cdot 5}{(2h^2 k t)^3} + \dots \right\},$$

welche aus der obigen Formel für  $x = 0$  hervorgeht, eignet sich zur Berechnung der Temperatur an der Grenzfläche, wenn  $t$  einen nicht zu kleinen Wert hat; für grosse Werte von  $t$  ist  $\frac{C}{h\sqrt{\pi k t}}$  der approximative Ausdruck für die Oberflächentemperatur.

e) Es sei der unendliche Raum von zwei Substanzen erfüllt, die an der Ebene  $x = 0$  zusammenstoßen; bei einem gegebenen Anfangszustand lässt sich die Temperaturverteilung zur Zeit  $t$  in den beiden Körpern durch die Methode der Spiegelbilder ermitteln. Es genügt als Anfangszustand im besonderen zu Grunde zu legen: eine Quelle im Punkte  $x = x'$  (z. B.  $x' > 0$ ), sonst überall die Anfangstemperatur Null.

Wenn  $k_1, k_2$  die Werte der Temperaturleitfähigkeit  $k$  und  $\alpha_1, \alpha_2$  diejenigen der Wärmeleitfähigkeit  $\alpha$  in den beiden Substanzen sind, so kann man leicht verifizieren, dass die Lösung<sup>53)</sup>

$$u_1 = \frac{1}{\sqrt{t}} \left\{ e^{-\frac{(x-x')^2}{4k_1 t}} + \frac{\alpha_1 \sqrt{k_2} - \alpha_2 \sqrt{k_1}}{\alpha_1 \sqrt{k_2} + \alpha_2 \sqrt{k_1}} e^{-\frac{(x+x')^2}{4k_1 t}} \right\}, \quad x > 0,$$

$$u_2 = \frac{1}{\sqrt{t}} \frac{2\alpha_1 \sqrt{k_2}}{\alpha_1 \sqrt{k_2} + \alpha_2 \sqrt{k_1}} e^{-\frac{(x-\sqrt{\frac{\alpha_2}{\alpha_1}} x')^2}{4k_2 t}}, \quad x < 0$$

52) Vgl. wegen ähnlicher asymptotischer Formeln: *Fourier*, „Théorie“, Nr. 380; *Poisson*, „suppl.“, Note B.

53) *A. Sommerfeld*, Math. Ann. 45 (1894), p. 266; ohne Benützung von Quell-

den beiden Bedingungen

$$\kappa_1 \frac{\partial u_1}{\partial x} = \kappa_2 \frac{\partial u_2}{\partial x}, \quad u_1 = u_2$$

an der Grenzebene genügt; die Stärke der erforderlichen Spiegelbilder ist also hier nach Massgabe des Verhältnisses der Temperaturleitfähigkeiten  $k_1, k_2$  und der Wärmeleitfähigkeiten  $\kappa_1, \kappa_2$  zu wählen. Die Aufgabe lässt sich auch lösen, wenn die allgemeineren Bedingungen

$$\kappa_1 \frac{\partial u_1}{\partial x} + H_1(u_1 - u_2) = 0, \quad \kappa_2 \frac{\partial u_2}{\partial x} + H_2(u_1 - u_2) = 0$$

an der Grenzebene angenommen werden, oder wenn der Leiter nicht aus zwei, sondern aus drei oder mehr thermisch heterogenen Teilen besteht.

Die Untersuchung der Wärmeleitung in einem Medium von kontinuierlich variabler Leitfähigkeit haben *Sturm* und *Liouville* zu ihren allgemeinen, mathematisch wertvollen Untersuchungen angeregt<sup>54)</sup>. Die Differentialgleichung (14) ist dabei durch die allgemeinere (13) zu ersetzen. Der Methode nach schliessen sich diese Untersuchungen an die der vorigen Nummer an, wobei an die Stelle der *Fourier'schen* Entwicklung nach trigonometrischen Funktionen solche nach *Sturm-Liouville'schen Funktionen* treten.

**7. Die Wärmeleitung in zwei oder drei Dimensionen.** Elementare Lösungen der Gleichungen der Wärmebewegung für drei oder zwei Dimensionen sind

$$\sin px \sin qy \sin rz \cdot e^{-k(p^2+q^2+r^2)t}$$

$$\text{resp. } \sin px \cos qy \cdot e^{-k(p^2+q^2)t}.$$

Solche Lösungen lassen sich unmittelbar in denjenigen Fällen verwenden, wo der Körper durch Ebenen begrenzt ist, die den Koordinatenebenen parallel laufen.

a) Der Körper sei durch die drei Ebenen  $x = 0, y = l, y = -l$  begrenzt, und es sei  $u = 0$  an den Grenzen  $y = \pm l, u = U$  an der Grenze  $x = 0$ . Der stationäre Wärmezustand lässt sich in diesem Fall durch den Ausdruck<sup>55)</sup> darstellen

---

punkten behandelt von *H. Weber*, Gött. Nachr. 1893, p. 722, und Vierteljahrsschr. der naturf. Ges. in Zürich, Mai 1871.

54) *J. Liouville*, Gergonne ann. 21 (1830/31), p. 133; *Sturm* und *Liouville*, J. de math. 1, 2, 3 (1836—38). Vgl. auch *M. W. Stekloff*, Ann. de Toulouse (2) 2 (1901), p. 281. Näheres hierüber s. Encycl. II, Art. *Bôcher*, II A 7 a und Art. *Burkhardt*, II A 11.

55) *Fourier*, „Théorie“, chap. III, sect. 4, 5.

$$u = \frac{4U}{\pi} \left\{ e^{-\frac{\pi x}{2l}} \cos \frac{\pi y}{2l} - \frac{1}{3} e^{-\frac{3\pi x}{2l}} \cos \frac{3\pi y}{2l} + \frac{1}{5} e^{-\frac{5\pi x}{2l}} \cos \frac{5\pi y}{2l} - \dots \right\}$$

oder

$$u = \frac{2U}{\pi} \operatorname{arc \, tang} \left( \cos \frac{\pi y}{2l} / \operatorname{Sin} \frac{\pi x}{2l} \right).$$

b) Ein unendlich langer Stab von rechteckigem Querschnitt sei durch die vier Ebenen  $x = 0$ ,  $x = a$ ,  $y = \beta$ ,  $y = -\beta$  begrenzt; die Temperatur an den Ebenen  $x = 0$ ,  $x = a$  werde durch  $f(y)$ ,  $F(y)$  gegeben, und an den Ebenen  $y = \pm \beta$  sei vorausgesetzt, dass der Körper an ein Medium grenze, dessen Temperatur Null ist und in welches er Wärme durch Strahlung abgibt. Die stationäre Temperaturverteilung erfüllt die Bedingungen

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} = 0, \quad \frac{\partial u}{\partial y} - hu = 0 \text{ für } y = -\beta,$$

$$\frac{\partial u}{\partial y} + hu = 0 \text{ für } y = +\beta, \quad u = f(y) \text{ für } x = 0, \quad u = F(y) \text{ für } x = a.$$

Die Lösung<sup>56)</sup> dieser Aufgabe lautet

$$\begin{aligned} u = & 4 \sum \lambda (2\lambda\beta + \sin 2\lambda\beta)^{-1} \operatorname{Cos} \lambda\pi \left\{ \operatorname{Sin} \lambda(\pi - x) \int_0^\beta f_1(y) \cos \lambda y dy \right. \\ & \quad \left. + \operatorname{Sin} \lambda x \int_0^\beta F_1(y) \cos \lambda y dy \right\} \cos \lambda y \\ & + 4 \sum \mu (2\mu\beta - \sin 2\mu\beta)^{-1} \operatorname{Cos} \mu\pi \left\{ \operatorname{Sin} \mu(\pi - x) \int_0^\beta f_2(y) \sin \mu y dy \right. \\ & \quad \left. + \operatorname{Sin} \mu x \int_0^\beta F_2(y) \sin \mu y dy \right\} \sin \mu y; \end{aligned}$$

in diesem Ausdruck ist zur Abkürzung gesetzt

$$2f_1(y) = f(y) + f(-y), \quad 2f_2(y) = f(y) - f(-y),$$

$$2F_1(y) = F(y) + F(-y), \quad 2F_2(y) = F(y) - F(-y);$$

$\lambda$  bezeichnet eine positive Wurzel der Gleichung

$$\lambda\beta \operatorname{tg} \lambda\beta = h\beta,$$

und  $\mu$  eine positive Wurzel der Gleichung

$$\mu\beta \operatorname{cotg} \mu\beta = -h\beta.$$

c). Die stationäre Wärmebewegung in einem rechtwinkligen Parallelepipedon unter den Bedingungen

56) Stokes, „Math. and phys. Papers“ 1, p. 292, wo mehrere ähnliche Aufgaben gelöst werden.

$$\begin{aligned} u &= f_1, \quad x = 0, \quad u = F_1, \quad x = a, \\ u &= f_2, \quad y = 0, \quad u = F_2, \quad y = b, \\ u &= f_3, \quad z = 0, \quad u = F_3, \quad z = c \end{aligned}$$

lässt sich in ähnlicher Form aus den vorangestellten elementaren Lösungen aufbauen.

d) Die in einem unbegrenzten homogenen (zwei- oder dreidimensionalen) Körper durch einen Quellpunkt von der Stärke  $Q$  verursachte Temperatur wird durch<sup>57)</sup>

$$\frac{Q}{(2\sqrt{\pi k t})^2} e^{-\frac{(x-x')^2 + (y-y')^2}{4k t}} \quad \text{resp.} \quad \frac{Q}{(2\sqrt{\pi k t})^3} e^{-\frac{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}{4k t}}$$

ausgedrückt. Wenn Wärme im Punkte  $x' y'$  resp.  $x' y' z'$  kontinuierlich erzeugt wird, sodass die in der Zeit  $dt'$  erzeugte Wärmemenge  $\varphi(t') dt'$  beträgt, so ist die Temperatur zur Zeit  $t$

$$\int_0^t \frac{1}{(2\sqrt{\pi k(t-t')})^2} \varphi(t') e^{-\frac{(x-x')^2 + (y-y')^2}{4k(t-t')}} dt'$$

resp.

$$\int_0^t \frac{1}{(2\sqrt{\pi k(t-t')})^3} \varphi(t') e^{-\frac{(x-x')^2 + (y-y')^2 + (z-z')^2}{4k(t-t')}} dt'.$$

Wenn der Anfangszustand  $u = f(x, y)$  resp.  $u = f(x, y, z)$  in einem unbegrenzten Körper gegeben ist, so lautet der Ausdruck, welcher die Temperatur zur Zeit  $t$  darstellt,

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(p^2+q^2)} f(x + 2p\sqrt{kt}, y + 2q\sqrt{kt}) dp dq$$

resp.

$$\frac{1}{\pi^{\frac{3}{2}}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-(p^2+q^2+r^2)} f(x + 2p\sqrt{kt}, y + 2q\sqrt{kt}, z + 2r\sqrt{kt}) dp dq dr.$$

Diese Ausdrücke erhält man dadurch, dass man z. B. im dreidimensionalen Falle den Punkt  $x', y', z'$  als Quellpunkt von der Stärke  $f(x', y', z') dx' dy' dz'$  betrachtet. Wenn die Anfangstemperatur nur in einem endlichen, den Punkt  $(0, 0, 0)$  umgebenden Teil des Körpers von Null verschieden ist, so wird die Temperatur nach längerer Zeit durch den Ausdruck

57) Fourier, „Théorie“, chap. IX, sect. 2. Den Temperaturzustand, welcher von einem beweglichen Quellpunkt verursacht wird, hat Boussinesq, Par. C. R. 110, p. 1242 untersucht.

$$\frac{A}{8\pi^{\frac{3}{2}}k^{\frac{3}{2}}t^{\frac{3}{2}}} e^{-\frac{x^2+y^2+z^2}{4kt}}$$

bestimmt, wo  $A$  die zu Anfang vorhandene totale Wärmemenge bezeichnet.

e) Im zweidimensionalen Fall sei ein sonst unendlich ausgedehnter Wärmeleiter durch die Axe  $y = 0$  begrenzt; die von einer Doppelquelle im Punkt  $(x', 0)$  verursachte Temperatur ist

$$\frac{Py}{8\pi k^3 t^2} e^{-\frac{(x-x')^2+y^2}{4kt}},$$

wo  $P$  die Stärke des Doppelquellpunktes bezeichnet, dessen Axe zur  $x$ -Axe senkrecht liegt. Wenn der Doppelquellpunkt ein kontinuierlicher von der Stärke  $2kf(x')dx'dt'$  ist, so haben wir als Ausdruck für die Temperatur zur Zeit  $t$

$$\frac{1}{4\pi k} f(x') dx' \int_0^t \frac{y}{(t-t')^2} e^{-\frac{(x-x')^2+y^2}{4k(t-t')}} dt';$$

indem wir dieses Integral auswerten, erhalten wir<sup>58)</sup>

$$\frac{1}{\pi} \frac{y}{(x-x')^2+y^2} f(x') e^{-\frac{(x-x')^2+y^2}{4kt}} dx',$$

welcher Ausdruck überall in der  $x$ -Axe mit Ausnahme des Elements  $dx'$  verschwindet, und in diesem Element den Grenzwert  $f(x')$  annimmt. Daraus ersieht man, dass der Ausdruck

$$\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{y}{(x-x')^2+y^2} e^{-\frac{(x-x')^2+y^2}{4kt}} f(x') dx'$$

die Temperatur darstellt, wenn die Anfangstemperatur in der Ebene überall Null ist und die Temperatur der Grenzlinie stets den gegebenen von der Zeit unabhängigen Wert  $f(x)$  hat.

Wenn die Anfangstemperatur nicht Null sondern  $\varphi(x, y)$  ist, so muss man dem obigen den Ausdruck hinzufügen

$$\frac{1}{4\pi kt} \int_{-\infty}^{\infty} \int_0^{\infty} \left[ e^{-\frac{(x-x')^2+(y-y')^2}{4kt}} - e^{-\frac{(x-x')^2+(y+y')^2}{4kt}} \right] \varphi(x', y') dx' dy',$$

den man erhält, indem man die Quellpunkte  $\varphi(x', y') dx' dy'$  gegen die Grenzlinie  $y = 0$  spiegelt.

f) Wenn ein unendlich ausgedehnter dreidimensionaler Körper

58) E. W. Hobson, Lond. Math. Soc. Proc. 19 (1887), p. 279.

durch die Ebene  $z = 0$  begrenzt ist und von einem Punkte dieser Ebene aus erwärmt wird, so betrachte man einen in der Begrenzungsebene gelegenen und senkrecht gegen diese gerichteten kontinuierlichen Doppelquellpunkt; die von ihm herrührende Temperatur beträgt

$$\frac{Pz}{16\pi^{\frac{3}{2}}k^{\frac{5}{2}}} \int_0^t \frac{dt'}{(t-t')^{\frac{5}{2}}} e^{-\frac{(x-x')^2+(y-y')^2+z^2}{4k(t-t')}} \quad \text{oder} \quad \frac{Pz}{k\pi^{\frac{3}{2}}r^3} \int_r^{\infty} \alpha^2 e^{-\alpha^2} d\alpha,$$

wo  $r^2 = (x-x')^2 + (y-y')^2 + z^2$ . Dieser Ausdruck wird für  $x = x'$ ,  $y = y'$  im Limes  $z = 0$  unendlich gross und verschwindet sonst überall in der Grenzebene  $z = 0$ .

g) Durch die Methode der Spiegelbilder in ihrer Anwendung auf Quellpunkte oder kontinuierliche Temperaturverteilungen lassen sich Aufgaben auch für solche Gebiete lösen, die durch wiederholte Abspiegelung den ganzen Raum einfach und lückenlos erfüllen<sup>59)</sup>. G. Lamé<sup>60)</sup> hat auf diese Weise Wärmeleitungsaufgaben ausser für das rechteckige Parallelepipedon, das Prisma mit regulär dreieckiger Basis etc., welche ersichtlich bei symmetrischer Wiederholung zu einer regulären Raumeinteilung Anlass geben, auch für einige Tetraeder behandelt („Tetraeder 1/6“ und „Tetraeder 1/24“), welche den 6. oder den 24. Teil des Würfels bilden. Diesen Tetraedern ist von A. Schönflies<sup>61)</sup> ein weiteres hinzugefügt, welches ebenfalls den Fundamentalbereich einer regulär-symmetrischen Raumeinteilung bildet und für welches daher Wärmeleitungsaufgaben ebenfalls nach dem Spiegelungsverfahren unmittelbar gelöst werden können. Auch wenn Strahlung an den Grenzebenen stattfindet, lässt sich das Spiegelungsverfahren bei solchen Gebieten anwenden<sup>62)</sup>.

**8. Wärmeleitung in einer Kugel.** Wenn die Differentialgleichung der Wärmebewegung auf Polarkoordinaten  $r\theta\varphi$  transformiert wird, so nimmt sie die Form an

59) Solche Gebiete könnte man mit Benutzung eines funktionentheoretischen Terminus als ebenflächig begrenzte symmetrische „automorphe Fundamentalbereiche“ bezeichnen.

60) Siehe seine beiden Bücher „Leçons sur les fonctions inverses des transcendentes et les surfaces isothermes“, Paris 1857, „Leçons sur la théorie analytique de la chaleur“, Paris 1861. Über die Wärmebewegung in einem Tetraeder siehe Cotton, Ann. de Toul. (2) 2 (1900). Eine Arbeit, die noch nicht erwähnt wurde, ist die von Betti, „Sopra la determinazione delle temperature variabili di una lastra terminata“, Ann. di mat. (2) 1 (1867), p. 371.

61) A. Schönflies, Math. Ann. 34 (1889), p. 172.

62) G. H. Bryan, Lond. Math. Soc. Proc. 22 (1891), p. 424.

$$\frac{\partial}{\partial t} (ru) = k \left[ \frac{\partial^2}{\partial r^2} (ru) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} ru \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} ru \right].$$

Betrachten wir zunächst den Fall<sup>63)</sup>, dass  $u$  unabhängig von  $\theta$  und  $\varphi$  ist, dann wird unsere Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial t} (ru) = k \frac{\partial^2}{\partial r^2} (ru),$$

hat also dieselbe Form, wie im Fall der linearen Bewegung, nur dass  $ru$  anstatt  $u$  die abhängige Variable ist.

Wenn eine Kugel vom Radius  $c$ , deren Anfangstemperatur gleich  $F(r)$  ist, von einem Medium umgeben ist, dessen Temperatur Null ist, und sich durch Strahlung abkühlt, so muss  $u$  die Nebenbedingungen erfüllen:

$$u = F(r) \text{ für } t = 0, \quad \frac{\partial u}{\partial r} + hu = 0 \text{ für } r = c.$$

Insbesondere genügt der zweiten dieser Nebenbedingungen der Ausdruck

$$u = e^{-kt} \frac{\sin \lambda r}{r},$$

falls  $\lambda$  eine Wurzel der Gleichung

$$\lambda c \cos \lambda c = (1 - hc) \sin \lambda c.$$

ist. Setzen wir  $\lambda c = \psi$ ,  $hc - 1 = p$ , so wird  $\lambda$  durch die Gleichung  $\psi \cos \psi + p \sin \psi = 0$  bestimmt; diese Gleichung hat keine komplexen Wurzeln, und wenn  $p > -1$  ist, auch keine rein imaginären. Ist  $-1 < p < 0$ , so liegt eine Wurzel in jedem der Intervalle

$$\left(0, \frac{\pi}{2}\right), \left(\pi, \frac{3\pi}{2}\right), \left(2\pi, \frac{5\pi}{2}\right) \dots;$$

ist  $p > 0$ , so liegt eine Wurzel in jedem der Intervalle

$$\left(\frac{\pi}{2}, \pi\right), \left(\frac{3\pi}{2}, 2\pi\right), \left(\frac{5\pi}{2}, 3\pi\right) \dots.$$

Die Wurzeln  $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n \dots$  lassen sich bequem mit Hilfe der trigonometrischen Tafeln berechnen.

Entwickelt man nun die Funktion  $F(r)$  in der Form

63) Den symmetrischen Fall hat Fourier behandelt, siehe „Théorie“, chap. V sowie Poisson, J. éc. polyt. cah. 19, p. 112. Die Konvergenz der Reihen ist von Cauchy u. A. sowie neuerdings von Fugisawa untersucht, Diss. Strassburg 1885 „Über eine in der Wärmeleitungstheorie auftretende, nach den Wurzeln einer transzententalen Funktion fortschreitende unendliche Reihe“; auch J. of College of Scienc. of Japan 2 (1889). Im übrigen verweisen wir wegen der Konvergenzfragen auf Encycl. II A 9, Art. Burkhardt über Reihenentwicklungen.

$$F(r) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \lambda_n r}{r} \cdot \frac{2}{c} \cdot \frac{\lambda_n^2 + \left(h - \frac{1}{c}\right)^2}{\lambda_n^2 + h^2 - \frac{h}{c}} \int_0^c r F(r) \sin \lambda_n r dr,$$

so ergibt sich für die Temperatur selbst die Formel

$$u = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin \lambda_n r}{r} \cdot e^{-k\lambda_n^2 t} \cdot \frac{2}{c} \cdot \frac{\lambda_n^2 + \left(h - \frac{1}{c}\right)^2}{\lambda_n^2 + h^2 - \frac{h}{c}} \int_0^c r F(r) \sin \lambda_n r dr.$$

Nach längerer Zeit wird die Temperatur durch das erste Glied dieser Reihe mit genügender Annäherung dargestellt.

Eine allgemeinere Lösung der Differentialgleichung ist<sup>64)</sup>

$$e^{-k\lambda^2 t} V_n(\theta, \varphi) \frac{J_{n+\frac{1}{2}}(\lambda r)}{r^{\frac{1}{2}}} \quad \text{oder} \quad e^{-k\lambda^2 t} \cdot r^n V_n(\theta, \varphi) \frac{d^n}{dr^n} \frac{\sin \lambda r}{r},$$

worin  $V_n(\theta, \varphi)$  eine Kugelfunktion vom Grade  $n$  bedeutet, und  $J_{n+\frac{1}{2}}(\lambda r)$  die Bessel'sche Funktion mit der Ordnungszahl  $n + \frac{1}{2}$  ist. Diese Lösung findet Anwendung, wenn die Temperatur an der Oberfläche vorgeschrieben ist, oder wenn der Körper sich durch Ausstrahlung abkühlt. Die gegebene Oberflächen- oder Aussentemperatur ist dabei in eine Reihe nach Kugelfunktionen in der Form  $\sum V_n(\theta, \varphi)$  zu entwickeln.

**9. Wärmeleitung in einem Kreiscylinder.** Hat der leitende Körper die Form eines Kreiscylinders, so verwendet man die partielle Differentialgleichung der Wärmebewegung in der Form

$$\frac{\partial u}{\partial t} = k \left( \frac{\partial^2 u}{\partial \varrho^2} + \frac{1}{\varrho} \frac{\partial u}{\partial \varrho} + \frac{1}{\varrho^2} \frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right),$$

hierin bedeutet  $\varrho$  die Entfernung von der Axe des Cylinders,  $\varphi$  das Azimuth und  $z$  die der Axe parallele Koordinate. Dieser Gleichung genügt die Lösung

$$u = e^{-k\lambda^2 t} \frac{\cos m\varphi}{\sin m\varphi} \cdot e^{\pm p z} \cdot J_m(\varrho \sqrt{p^2 + \lambda^2}),$$

wo  $J_m(x)$  die Bessel'sche Funktion  $m^{\text{ter}}$  Ordnung bezeichnet, welche der gewöhnlichen Differentialgleichung zweiter Ordnung genügt:

$$\frac{d^2 u}{dx^2} + \frac{1}{x} \frac{du}{dx} + \left(1 - \frac{m^2}{x^2}\right) u = 0.$$

64) Poisson, „Théorie“, p. 363; Laplace, Connaissance des temps 1823, p. 245; Mécanique céleste, livre 11, chap. 4, 1823; Duhamel, J. éc. polyt. 14, chap. 22, p. 36. Siehe auch Langer, Habilit.-Schr. Jena (1875) „Über die Wärmeleitung in einer homogenen Kugel“; K. Baer, Diss. Halle 1878 „Über die Bewegung der Wärme in einer homogenen Kugel“.

Zunächst werde ein Cylinder von unendlicher Länge und vom Radius  $a$  betrachtet; die Anfangstemperatur sei unabhängig von  $z$  und  $\varphi$  und der Cylinder von einem Medium umgeben, welches die Temperatur Null hat<sup>65)</sup>; in diesem Fall gebrauchen wir die Lösung

$$u = e^{-kz^2 t} J_0(\lambda \varrho).$$

Die Grenzbedingung laute  $hu + \frac{\partial u}{\partial \varrho} = 0$ ; die Konstante  $\lambda$  lässt sich durch die Gleichung

$$h J_0(\lambda a) + \lambda J'_0(\lambda a) = 0$$

bestimmen. Fourier hat nun gezeigt, dass diese Gleichung unendlich viele reelle positive Wurzeln  $\lambda_1, \lambda_2, \dots$  besitzt, und dass eine willkürliche gegebene Funktion  $F(\varrho)$  sich in eine Reihe

$$\sum_{r=1}^{r=\infty} A_r J_0(\lambda_r \varrho)$$

entwickeln lässt; man findet

$$A_r = \frac{\int_0^a F(\varrho) J_0(\lambda_r \varrho) \varrho d\varrho}{\frac{1}{2} a^2 \{ J_0(\lambda_r a) \}^2 \left( 1 + \frac{4 h^2}{\lambda_r^2} \right)}$$

Identifiziert man die hier vorkommende willkürliche Funktion  $F(\varrho)$  mit der Anfangstemperatur des Cylinders, so ist die Temperatur zur Zeit  $t$

$$u = \sum_{r=1}^{r=\infty} A_r e^{-k\lambda_r^2 t} J_0(\lambda_r \varrho).$$

Im Falle die Anfangstemperatur sowohl von  $\varrho$  als von  $\varphi$  abhängt, sowie im Falle eines Cylinders von endlicher Länge, kann die Lösung aus den obigen allgemeineren Lösungen zusammengesetzt werden.

Die Hauptlösung (vgl. Nr. 6) im Fall von zwei Dimensionen

$$\left( \frac{1}{2 \sqrt{\pi k t}} \right)^2 e^{-\frac{R^2}{4 k t}}$$

ist mit dem Ausdruck

$$\frac{1}{4 \pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-k^2 t \lambda} d\lambda \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_m(\lambda \varrho) J_m(\lambda \varrho') \cos m(\varphi - \varphi')$$

äquivalent; hierin bedeutet  $R$  die Entfernung

65) Fourier, „Théorie“, chap. VI, wo die Funktion  $J_0$  auftritt. Die Funktionen  $J_m$  zuerst bei Poisson, J. éc. polyt. cah. 19 (1823), p. 239, 335. Siehe auch Melchior, Programm Realgymn. Fulda 1884—85.

$$\{\varrho^2 + \varrho'^2 - 2\varrho\varrho' \cos(\varphi - \varphi')\}^{\frac{1}{2}}$$

der beiden Punkte  $(\varrho, \varphi), (\varrho', \varphi')$ .

Für eine ebene (*Riemann'sche*) Fläche mit einem  $r$ -fachen Windungspunkt<sup>66</sup>) lautet die entsprechende Lösung der partiellen Differentialgleichung

$$u = \frac{1}{4\pi} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-i\omega kt} \lambda d\lambda \sum_{m=-\infty}^{\infty} J_m(\lambda\varrho) J_m(\lambda\varrho') \cos \frac{m}{r} (\varphi - \varphi').$$

Im Falle  $r = 2$  findet man hieraus durch Summation der Reihe

$$u = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{(2\sqrt{\pi kt})^{\frac{1}{2}}} e^{-\frac{R^2}{4kt}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\tau^2} d\tau.$$

Diese Lösung lässt sich auf den Fall anwenden, dass die Ebene  $(x, y)$  längs eines vom Nullpunkte auslaufenden Halbstrahles aufgeschnitten ist und die Wärmebewegung in dieser aufgeschnittenen Ebene untersucht werden soll.

**10. Wärmeleitung in Körpern von verschiedenen speziellen Formen.** Die Aufgabe, den stationären Wärmezustand eines Ellipsoides zu ermitteln, dessen Oberfläche auf gegebener Temperatur erhalten wird, hat *G. Lamé*<sup>67</sup>) unter Zugrundelegung der *elliptischen Koordinaten* zuerst gelöst. Wenn

$$\frac{x^2}{a^2} + \frac{y^2}{b^2} + \frac{z^2}{c^2} = 1$$

die Oberfläche darstellt, sind diese Koordinaten im Punkte  $(x, y, z)$  die drei positiven Wurzeln der Gleichung

$$\frac{x^2}{\lambda^2} + \frac{y^2}{\lambda^2 - e^2} + \frac{z^2}{\lambda^2 - f^2} = 1,$$

worin

---


$$e^2 = a^2 - b^2, \quad f^2 = a^2 - c^2;$$

66) *A. Sommerfeld*, Math. Ann. 45 (1894), p. 276.

67) *G. Lamé*, J. de math. 4 (1839), p. 126. Andere Arbeiten von *Lamé*, die sich auf diesen Gegenstand beziehen, befinden sich in den sechs ersten Bänden und im Band 8 desselben Journals. Eine Übersicht über die ersten Resultate Ann. Chim. Phys. 53 (1833), p. 190. Die erste Einführung der isothermen Koordinaten geschah in einem Mémoire in den Savans étrangers 5, 1838, abgedruckt J. de math. 2 (1837), p. 147; siehe auch J. éc. polyt. cah. 23 sowie die beiden Werke „Leçons sur les fonctions inverses“, Paris 1857, und „Leçons sur les coordonnées curvilignes et leurs applications“, Paris 1859.

bezeichnet man diese Koordinaten durch  $\varrho, \mu, \nu$ , so genügen sie im Inneren des Ellipsoids den Bedingungen

$$a \geq \varrho \geq f, \quad f \geq \mu \geq e, \quad e \geq \nu \geq 0.$$

Wenn man die drei *elliptischen Integrale*

$$\xi = \int_f^{\varrho} \frac{d\varrho}{\sqrt{\varrho^2 - f^2} \sqrt{\varrho^2 - e^2}}, \quad \eta = \int_e^{\mu} \frac{d\mu}{\sqrt{\mu^2 - e^2} \sqrt{f^2 - \mu^2}},$$

$$\xi = \int_0^{\nu} \frac{d\nu}{\sqrt{f^2 - \nu^2} \sqrt{e^2 - \nu^2}}$$

einführt, so nimmt die Differentialgleichung der Wärmebewegung die Form an

$$(u^2 - v^2) \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} + (\varrho^2 - v^2) \frac{\partial^2 u}{\partial \eta^2} + (\varrho^2 - \mu^2) \frac{\partial^2 u}{\partial \xi^2} = 0.$$

Es wird nun gezeigt, dass diese Gleichung durch das Produkt

$$E(\varrho) E(\mu) E(\nu)$$

erfüllt wird, wo  $E(\varrho)$  eine ganze Funktion vom Grade  $n$  in  $\varrho$ ,  $\sqrt{\varrho^2 - e^2}$ ,  $\sqrt{\varrho^2 - f^2}$  ist, und  $E(\mu), E(\nu)$  dieselben Funktionen von  $\mu, \sqrt{\mu^2 - e^2}, \sqrt{f^2 - \mu^2}$ , resp.  $\nu, \sqrt{f^2 - \nu^2}, \sqrt{e^2 - \nu^2}$  sind. Die Funktion  $E$  heisst eine *Lamé'sche Funktion*, und  $E(\varrho)$  erfüllt die Gleichung

$$(\varrho^2 - e^2)(\varrho^2 - f^2) \frac{d^2 E}{d\varrho^2} + \varrho(2\varrho^2 - e^2 - f^2) \frac{dE}{d\varrho} + [(e^2 + f^2)p - n(n+1)\varrho^2] E = 0,$$

worin  $p$  einen Parameter bezeichnet, der so zu bestimmen ist, dass die vorstehende Gleichung eine Lösung der erwähnten Art besitzt, nämlich eine ganze Funktion des  $n^{\text{ten}}$  Grades in  $\varrho, \sqrt{\varrho^2 - e^2}, \sqrt{\varrho^2 - f^2}$ . Es wird weiter gezeigt, dass es  $2n+1$  reelle verschiedene Werte von  $p$  giebt, welche der obigen Bedingung genügen, und dass daher  $2n+1$  verschiedene Funktionen  $E(\varrho)$  des Grades  $n$  existieren. Dementsprechend hat man  $2n+1$  verschiedene Produkte  $E(\varrho) E(\mu) E(\nu)$  zur Verfügung, die der Gleichung der Wärmeleitung Genüge leisten, und welche eindeutig und endlich im ganzen Ellipsoid sind. (Näheres über *Lamé'sche Funktionen* in Bd. II der Encycl.)

Die Aufgabe des stationären Wärmeflusses wird nun dadurch gelöst, dass die gegebene Oberflächentemperatur in eine (im allgemeinen unendliche) Summe

$$\sum_{n=0}^{n=\infty} \sum_{m=1}^{m=2n+1} A_{n,m} E_{n,m}(\mu) E_{n,m}(\nu)$$

entwickelt wird; der Temperaturzustand in einem jeden Punkte im Innern des Ellipsoids wird alsdann durch den Ausdruck

$$\sum_{n=0}^{n=\infty} \sum_{m=1}^{m=2n+1} A_{n,m} \frac{E_{n,m}(\varrho)}{E_{n,m}(a)} E_{n,m}(u) E_{n,m}(\nu)$$

dargestellt.

Die Lösung des Problems der nicht stationären Wärmebewegung in einem Ellipsoid hat *Mathieu*<sup>68)</sup> auf die Integration einer gewöhnlichen Differentialgleichung reduziert. Im Fall des Rotationsellipsoids<sup>69)</sup> reduziert sich das *Lame*'sche Produkt auf das Produkt einer trigonometrischen Funktion und zweier Kugelfunktionen. Die nicht stationäre Wärmebewegung in einem Rotationsellipsoid hat *C. Niven*<sup>70)</sup> behandelt.

Die Bestimmung der Wärmebewegung in einem elliptischen Cylinder kommt auf die Lösung der Gleichung

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} - \lambda^2 u = 0$$

hinaus; setzt man  $x = \mathfrak{C}\wp \omega \cos \varphi$ ,  $y = \mathfrak{S}\sin \omega \sin \varphi$ , so wird diese Gleichung

$$\frac{\partial^2 u}{\partial \omega^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial \varphi^2} + \lambda^2 (\cos^2 \varphi - \mathfrak{C}\wp^2 \omega) u = 0.$$

Eine Lösung derselben ist  $u = E(\omega) E(\varphi)$ , wo  $E(\omega)$ ,  $E(\varphi)$  den gewöhnlichen Differentialgleichungen

$$\frac{d^2 E}{d \omega^2} - (\lambda^2 \mathfrak{C}\wp^2 \omega - p) E = 0, \quad \frac{d^2 E}{d \varphi^2} + (\lambda^2 \cos^2 \varphi - p) E = 0$$

Genüge leisten; der Parameter  $p$  muss dabei so bestimmt werden, dass  $E(\varphi)$  in  $\varphi$  mit der Periode  $2\pi$  periodisch wird. Diese Funktionen heissen *Funktionen des elliptischen Cylinders*<sup>71)</sup>; durch Zusammensetzung der Produkte  $e^{-\alpha t} \cos m z \cdot E(\omega) E(\varphi)$  mit  $\alpha = k(m^2 + \lambda^2)$  kann der Temperaturzustand unter gegebenen Bedingungen theoretisch

68) *E. Mathieu*, Cours de physique, p. 269.

69) *G. Lamé*, J. de math. 4 (1839), p. 351; *Heine*, J. f. Math. 26 (1843), p. 185; *J. Liouville*, J. de math. 11 (1846), p. 217, 261.

70) *C. Niven*, Lond. Phil. Trans. 171 (1879), p. 117. Für den Fall des Rotationsparaboloids siehe *K. Baer*, Diss. Halle 1881.

71) *E. Mathieu* hat den ersten Versuch gemacht, diese Gleichung zu lösen, J. de math. (2) 13 (1868), p. 137—203; auch „Cours de physique mathématique“, 1873, p. 122—164. In *Heine's* „Kugelfunktionen“ 1, p. 401 und 2, p. 202 findet man eine Behandlung dieser Funktionen. Siehe auch *Besser*, Zeitschr. Math. Phys. 30 (1885), p. 257, 305; *MacLaurin*, Cambr. Phil. Trans. 17 (1899), p. 41; *Lindemann*, Math. Ann. 22 (1883), p. 117.

ermittelt werden. Die entsprechenden Funktionen für den parabolischen Cylinder hat *H. Weber*<sup>72)</sup> entwickelt.

Der stationäre Temperaturzustand in einem von zwei nicht konzentrischen Kugeln begrenzten Raum wurde von *C. Neumann*<sup>73)</sup> untersucht. Derselbe Forscher<sup>74)</sup> hat auch die nicht-stationäre Wärmebewegung in demselben Falle behandelt; es kommen dabei die sogenannten peripolaren Koordinaten und gewisse Kugelfunktionen zur Anwendung, deren Grad die Hälfte einer ganzen Zahl ist. *Mathieu*<sup>75)</sup> hat sich mit dem Wärmeproblem in einem von zwei nicht-konzentrischen Kreiscylindern begrenzten Gebiet und in Cylindern mit lemniskatischem Querschnitt beschäftigt.

**11. Theorie des Schmelzens und des Gefrierens bei Wärmeleitung.** Man kann die Wärmeleitungstheorie auf eine Art von Problemen anwenden, bei denen die Wärmebewegung eine Änderung im Aggregatzustand des Leiters verursacht<sup>76)</sup>.

Wenn ein Eisprisma durch die beiden Ebenen  $x = 0$ ,  $x = c$  begrenzt ist, und die Temperatur der unteren Ebene  $x = 0$  konstant gleich  $U (> 0)$  erhalten wird, so wird bei der Wärmebewegung das Eis allmählich in Wasser verwandelt, und es handelt sich darum, die Höhe  $h$  des geschmolzenen Teils des Prismas zu irgend einer Zeit  $t$  zu bestimmen, nachdem das Schmelzen angefangen hat. Es bezeichne  $\lambda$  die Schmelzwärme der Volumeneinheit des Eises, so wird in der Zeit  $dt$  die Wärmemenge  $-x \frac{\partial u}{\partial x} dt$  darauf verwendet, das Eis auf einer Länge  $dh$  des Prismas in Wasser zu verwandeln, wobei die Temperatur zunächst den Nullwert beibehält; wir erhalten also

$$-x \frac{\partial u}{\partial x} dt = \lambda dh, \quad \text{für } x = h.$$

Nun genügt der Ausdruck

72) *H. Weber*, Math. Ann. 1 (1869), p. 31, siehe auch *K. Baer*, Progr. Realgymn. Küstrin, 1883.

73) *C. Neumann*, Allgemeine Lösung des Problems über den stationären Temperaturzustand eines homogenen Körpers, welcher von irgend zwei nicht konzentrischen Kugelflächen begrenzt wird, Halle 1862. Vgl. *Heine*, „Kugelfunktionen“ 2, p. 261. Siehe auch *Frosch*, Zeitschr. Math. Phys. 17 (1872), p. 498.

74) *C. Neumann*, Theorie der Elektrizitäts- und Wärmeverteilung in einem Ringe, Halle 1864. Siehe auch *Hicks*, „Toroidal functions“, Lond. Phil. Trans. 172 (1882), p. 609.

75) *E. Mathieu*, Par. C. R. 68 (1869), p. 590; J. de math. (2) 14 (1869), p. 65.

76) *L. Saalschütz*, Astr. Nachr. Nr. 1321 (1861), § 12 ff.; *J. Stefan*, Wien. Ber. 98<sup>2a</sup> (1889), p. 473, 616, 965 und Monatshefte f. Math. u. Phys., 1. Jahrg. 1890, p. 1.

$$u = A \int_0^x e^{-z^2} dz$$

$\frac{x}{2\sqrt{kt}}$

einerseits der partiellen Differentialgleichung der Wärmebewegung, andererseits lässt er sich bei geeigneter Bestimmung von  $A$  und  $\alpha$  den Nebenbedingungen unseres Problems anpassen, wobei das vom Wasser erfüllte Gebiet durch die Bedingung  $0 \leq \frac{x}{2\sqrt{kt}} \leq \alpha$  zu umgrenzen ist.

Da  $u = U$  für  $x = 0$  und  $u = 0$  für  $x = h$ , so ist zu setzen:

$$h = 2\alpha\sqrt{kt}, \quad U = A \int_0^\alpha e^{-z^2} dz,$$

und die obige Bedingung für die Stelle  $x = h$  giebt

$$A\alpha e^{-\alpha^2} = 2k\alpha\lambda.$$

Die Höhe  $h = 2\alpha\sqrt{kt}$  lässt sich daher aus der Gleichung

$$\alpha e^{\alpha^2} \int_0^\alpha e^{-z^2} dz = \frac{\pi U}{2k\lambda}$$

bestimmen; es ist dies eine transcedente Gleichung für  $\alpha$ , deren Wurzeln mit Hülfe von numerischen Tafeln<sup>77)</sup> berechnet werden können.

Wenn die Ebene  $x = 0$  eine gegebene unter dem Gefrierpunkt liegende Temperatur  $U_1$  hat, und in unendlicher Tiefe die über dem Gefrierpunkt liegende Temperatur  $U_2$  gleichfalls gegeben ist<sup>78)</sup>, so dringt der Frost in das Wasser allmählich vor; die Geschwindigkeit, mit welcher dieses geschieht, lässt sich alsdann durch eine ähnliche Methode bestimmen, wie die soeben angedeutete.

**12. Wärmeleitung und innere Reibung in einer bewegten Flüssigkeit.** Sind die Teilchen einer Flüssigkeit in relativer Bewegung, so wird Wärme durch die innere Reibung erzeugt und in der Flüssigkeit fortgeleitet. In diesem Fall<sup>79)</sup> muss noch besonders festgesetzt werden, was man unter der Temperatur in einem Punkt der Flüssigkeit zu verstehen hat, da die Temperatur hier nicht auf die gleiche Weise gemessen werden kann, wie bei einem Körper, dessen Teilchen

77) Vgl. Anm. 46.

78) Die Lösung dieser Aufgabe befindet sich im *Riemann-Weber'schen* Buch 2, p. 118—122.

79) Diese Theorie hat *Kirchhoff* aufgestellt, siehe seine „Vorlesungen über die Theorie der Wärme“, Leipzig 1894, p. 113.

sich in relativer Ruhe befinden. Die Temperatur wird nun durch den Satz definiert, dass die Energie einer bewegten unendlich kleinen Flüssigkeitsmasse gleich ist ihrer lebendigen Kraft plus der Energie, die sie in der Ruhe bei gleicher Dichtigkeit und gleicher Temperatur haben würde. Es sei  $\varrho$  die Dichtigkeit,  $u, v, w$  die Komponenten der Geschwindigkeit des Flüssigkeitsteilchens an der Stelle  $(x, y, z)$ ,  $T$  die Temperatur daselbst,  $\gamma_v$  die spezifische Wärme bei konstantem Volumen,  $M$  eine Konstante der Flüssigkeit, die wir „Dilatationswärme“ nennen können und die das Verhältnis  $dQ/d\varrho$  bei konstant gehaltener Temperatur bedeutet; dann besteht die Gleichung

$$\begin{aligned} -M \frac{\partial \varrho}{\partial t} + \gamma_v \frac{\partial T}{\partial t} &= \frac{1}{\varrho} \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left( \boldsymbol{x} \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \boldsymbol{x} \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \boldsymbol{x} \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right\} \\ &\quad + \frac{1}{\varrho} \left[ \mu \left\{ 2 \left( \frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + 2 \left( \frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 + 2 \left( \frac{\partial w}{\partial z} \right)^2 + \left( \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right)^2 \right. \right. \\ &\quad \left. \left. + \left( \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 + \left( \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \right)^2 \right\} - 2\mu' \left( \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} \right)^2 \right], \end{aligned}$$

worin  $\mu, \mu'$  zwei von der Beschaffenheit der Flüssigkeit (Viskosität und Kompressibilität) abhängende Konstanten bedeuten; ist die Flüssigkeit inkompressibel, so verschwindet  $\mu'$  aus der Gleichung;  $\boldsymbol{x}$  bezeichnet wie sonst die Wärmeleitfähigkeit.

An der Grenzfläche, wo zwei Flüssigkeiten, oder eine Flüssigkeit und ein fester Körper sich berühren, müssen Grenzbedingungen durch besondere Voraussetzungen aufgestellt werden; diese bestehen zum Teil aus Annahmen über die Druckkomponenten in den beiden Substanzen und die Art und Weise, wie sie von der relativen Bewegung der beiden Substanzen an der Grenzfläche abhängen. Die Temperaturbedingungen, die an der Grenzfläche zu erfüllen sind, lauten

$$T = T',$$

$$\boldsymbol{x} \frac{\partial T}{\partial n} - \boldsymbol{x}' \frac{\partial T'}{\partial n} = -\lambda \{(u - u')^2 + (v - v')^2 + (w - w')^2\},$$

worin  $\lambda$  eine Konstante, welche die sogenannte äussere Reibung misst, und  $dn$  ein zur Grenzfläche senkrecht Linienelement bezeichnet. Die Theorie der Wärmeleitung in Gasen hat ihre Stelle in der kinetischen Gastheorie.

**13. Diffusion.** Wenn sich zwei verschiedene Flüssigkeiten oder Gase in demselben Gefäss befinden, und die beiden Substanzen anfangs getrennt waren, so durchdringen sie sich allmählich, so dass nach theoretisch unendlicher Zeit eine homogene Mischung der beiden Substanzen entstanden ist; dieser Vorgang heisst Diffusion.

Die Theorie der Diffusion zweier Flüssigkeiten, von welchen die

eine etwa eine Salzlösung und die andere das Lösungsmittel ist, hat zuerst *Fick*<sup>80)</sup> durch die Annahme zu begründen gesucht, dass die freie Diffusion (d. h. eine solche, die ohne Scheidewand vor sich geht) nach demselben Gesetz stattfindet, wie die Verbreitung der Wärme in Leitern. Wenn das Gefäss ein cylindrisches ist, mit vertikaler Axe, und die Flüssigkeiten übereinander geschichtet sind, so befinden sie sich in allen Punkten einer Horizontalebene im gleichen Zustand prozentualer Mischung. Es wird angenommen, dass die Salzmenge  $dS$ , die in der Zeit  $dt$  einen Horizontalschnitt  $F$  durchsetzt, proportional mit  $F dt$  und mit dem Konzentrationsgefälle  $\partial u / \partial x$  an der betreffenden Stelle sei; unter der Konzentration  $u$  versteht man dabei die Gewichtsmenge Salz in der Volumeinheit der Lösung; die Koordinate  $x$  ist in einem cylindrischen Gefäss parallel der Axe desselben zu messen. Man erhält unter dieser Annahme

$$dS = kF \frac{\partial u}{\partial x} dt,$$

worin die „Diffusionskonstante“  $k$  von der Natur des Salzes und des Lösungsmittels abhängt. Der Salzzuwachs in einer Schicht von der Dicke  $dx$  während der Zeit  $dt$  wird entsprechend

$$kF \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} dt dx.$$

Da dieser Zuwachs andererseits gleich der zeitlichen Konzentrationsänderung  $\frac{\partial u}{\partial t} dt$  multipliziert in das Volumen  $F dx$  der Schicht ist, so erhalten wir dieselbe Gleichung wie in der Theorie der linearen Wärmeleitung, nämlich

$$\frac{\partial u}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}.$$

Die mathematische Behandlung des beschriebenen Diffusionsvorganges ist daher im wesentlichen ähnlich dem der Wärmeleitung; nur sind die Oberflächenbedingungen andere, da sie vom osmotischen Druck abhängen.

Dass der *Fick'sche* Ansatz annähernd richtig ist, hat *H. F. Weber*<sup>81)</sup> nachgewiesen. Eine Molekulartheorie der Diffusion, auf dem Begriff des osmotischen Drucks basiert, hat *Nernst*<sup>82)</sup> aufgestellt. *Maxwell*<sup>83)</sup> leitete aus der kinetischen Gastheorie ab, dass die freie Diffusion der Gase sich durch dieselbe Differentialgleichung wie bei den Flüssig-

80) Ann. Phys. Chem. 49 (1855), p. 59. Über Diffusion siehe auch *Maxwell's „Theory of heat“*, p. 273.

81) Ann. Phys. Chem. 7 (1879), p. 469, 536.

82) Zeitschr. f. phys. Chemie 2 (1888), p. 611.

83) Phil. Mag. (4) 35 (1868), p. 129, 185.

keiten darstellen lässt; dasselbe hat *Stefan*<sup>84)</sup> auf Grund der Prinzipien der Hydrodynamik gezeigt. Auch hat *Stephan* die Diffusion eines Gases durch eine Flüssigkeit behandelt.

Eine der Wichtigkeit des Gegenstandes angemessene, ausführliche Behandlung der Diffusion muss an dieser Stelle unterbleiben; vgl. dazu den Art. *Van't Hoff* über physikalische Chemie.

## II. Physikalischer Teil (Messmethoden).

**14. Zweck der Messungen.** Mit den ersten Messungen, welche *Biot*, *Fourier* und deren Nachfolger über den Vorgang der Wärmeleitung anstellten, bezweckten ihre Urheber eine Prüfung der formalen Theorie der Wärmeleitung und zugleich eine Orientierung über das Verhalten der verschiedenen Substanzen bei dem Durchgang von Wärme. Dieser doppelte Zweck ist heute nicht mehr in gleicher Weise massgebend.

Die formale Theorie, d. h. die ihr zu Grunde liegende *Biot-Fourier'sche* Voraussetzung über die Proportionalität zwischen Wärmefluss und Temperaturgefälle, ist durch zahlreiche und nach sehr verschiedenen Methoden durchgeführte Versuche in weiten Grenzen sicher gestellt. Auch die mathematische Durchführung ist so weit fortgeschritten, dass die formale Wärmeleitungstheorie als eine in der Hauptsache abgeschlossene Disziplin angesehen werden kann.

Ein erhöhtes Interesse hat dafür der andere Zweck erhalten, in den gemessenen Wärmeleitungsconstanten charakteristische Eigenschaften bestimmter Substanzen zu gewinnen. Während nämlich die formale Wärmeleitungstheorie für den Fortschritt der allgemeinen Physik, d. h. für die Erkenntnis des Zusammenhanges der Erscheinungen nicht direkt, sondern nur als ein allerdings sehr vorzügliches Hülfsmittel Bedeutung hat, sind heute nicht nur für Gase in der kinetischen Theorie, sondern auch für Metalle in der Elektronentheorie Anfänge zu tiefer begründeten Vorstellungen über die Natur der Wärmeströmung enthalten, die ein ausgedehntes und sicheres Zahlenmaterial wünschenswert machen. Für diesen Zweck sind nun die meisten älteren Beobachtungen nicht zu verwenden, weil nur selten die Definition der Substanz ausreichend gegeben ist. Erst in neuester Zeit hat sich herausgestellt, dass die Wärmeleitung der Metalle gegen geringe Beimengungen eine ebensolche Empfindlichkeit zeigt, wie sie für das elektrische Leitvermögen seit den Versuchen *Matthiessen's*

---

84) Wien. Ber. 77 (1878), p. 371.

bekannt ist, sodass selbst eine sorgfältige chemische Analyse zur Definition häufig nicht ausreicht (vgl. Nr. 31). Im allgemeinen sind daher solche Methoden vorzuziehen, welche es gestatten, alle für die Theorie in Betracht kommenden, insbesondere also die elektrischen Eigenschaften, an demselben Stück und in möglichst weiten Temperaturgrenzen zu bestimmen.

Im Zusammenhang mit den physikalischen Untersuchungen über Wärmeleitung stehen manche aus Anforderungen der Technik entstandene Fragen, wie die nach dem Wärmedurchgang durch Heizflächen (s. Nr. 18), nach dem Wärmeschutz von Dampfrohren, auch wohl das Problem der Wärmeverluste im Cylinder der Dampfmaschine, die vor allem auf einer nicht gewünschten periodischen Condensation und Wiederverdampfung an der Cylinderwand beruhen<sup>85)</sup>.

**15. Grundlagen und Voraussetzungen.** Wie in Nr. 2 dargelegt ist, kann der Übergang der Wärme in dem zu untersuchenden Medium durch Strahlung, Leitung und Konvektion erfolgen. Die innere Ausstrahlung erreicht nun bei den gewöhnlichen Wärmeleitungsproblemen keinen bemerkenswerten Betrag; daher lässt sich die durchgehende Strahlung, sofern nicht bei manchen Gasen Absorption in Frage kommt, als einfach superponierter Vorgang behandeln<sup>86)</sup>. Die Wärmeübertragung durch Konvektion wird, wo dies nötig ist, durch die Versuchsanordnung auf einen nicht mehr störenden Betrag herabgemindert. So kann man im allgemeinen und insbesondere stets bei festen Körpern den Methoden zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit einen reinen Leitungsvorgang zu Grunde legen.

Der bequemeren Bezugnahme wegen stellen wir die Grundlagen der Wärmeleitungstheorie, die in Nr. 2 und 3 entwickelt wurden, hier nach den Gesichtspunkten zusammen, die für das Folgende maassgebend sind.

Nach dem grundlegenden *Biot-Fourier'schen Ansatz* fliesst in einem homogenen isotropen Medium in der Zeit  $dt$  durch das auf der Richtung  $n$  senkrechte Flächenelement  $dF$ , wenn  $u$  die Temperatur angibt, eine Wärmemenge

$$(I) \quad dQ = -\alpha \frac{\partial u}{\partial n} dF dt;$$

(s. Gl. (1) und (2) in Nr. 2). Durch diesen Ansatz ist die Wärmeleitungskonstante  $\alpha$  (Wärmeleitfähigkeit, Wärmeleitvermögen) definiert.

85) *H. L. Callendar* und *J. T. Nicolson*, Engineering 64 (1897), p. 678.

86) Ein Versuch zur Aufstellung einer gemeinsamen Theorie der Leitung und Strahlung ist von *R. A. Sampson* und ausführlicher von *A. Schuster* unternommen (*Phil. Mag.* 5 (1908), p. 243).

Durch Hinzunahme des Begriffs der spezifischen Wärme  $\gamma$  erhält man aus (I) mit *Fourier* die Differentialgleichung der Wärmeleitung (Gl. (5) in Nr. 3)

$$(II) \quad \gamma \varrho \frac{\partial u}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \kappa \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( \kappa \frac{\partial u}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( \kappa \frac{\partial u}{\partial z} \right),$$

wo  $\varrho$  die Dichte bedeutet. Zur Vereinfachung der Rechnung werden meist, aber keineswegs immer, die Konstanten  $\kappa$ ,  $\gamma$  und  $\varrho$  als unabhängig von der Temperatur angenommen, wodurch die Differentialgleichung unter Einführung des Temperaturleitvermögens (Gl. (7) in Nr. 3)

$$(III) \quad k = \frac{\kappa}{\gamma \varrho}$$

die Form erhält (Gl. (6) in Nr. 3)

$$(IV) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = k \left\{ \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right\}.$$

Die Annahme der Konstanz von  $\kappa$  und  $\gamma$  ist für genauere Untersuchungen nicht ohne weiteres zulässig. Während sie bei reinen Metallen meist ziemlich nahe zutrifft, kann bei Legierungen die Änderung von  $\kappa$  leicht 2 bis 3 Tausendstel pro  $1^\circ$  betragen (vgl. Nr. 31). Häufig führt man für beide Größen eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur in die Rechnung ein. Dagegen kann die Berücksichtigung der Wärmeausdehnung wohl stets ohne merklichen Fehler unterbleiben.

Bei der praktischen Durchführung kann man im allgemeinen nicht verhindern, dass Wärmeströmung aus der Umgebung den zu messenden Vorgang stört. Man ist deswegen genötigt, über den Wärmeaustausch zwischen dem Versuchskörper und seiner Umgebung eine neue Voraussetzung zu machen, was gewöhnlich durch die Annahme des *Newton'schen* Abkühlungsgesetzes geschieht. Darnach wird die von dem Körper an das umgebende Medium (etwa eine lebhaft bewegte Flüssigkeit) abgegebene Wärme proportional der Temperaturdifferenz zwischen der Oberfläche des Körpers und dem Medium gesetzt. Die Proportionalitätskonstante und eventuell eine genauere Beziehung muss durch besondere Hülftsmessungen ermittelt werden. Durch Verbindung mit dem *Biot-Fourier'schen* Ausdruck für den Wärmefluss liefert das *Newton'sche* Abkühlungsgesetz die Oberflächenbedingung (Gl. (4) in Nr. 2)

$$(V) \quad - \kappa \frac{\partial u}{\partial n} = H(u - u_0),$$

wo  $n$  die Richtung der Normale von der Oberfläche nach aussen,  $u_0$  die Aussentemperatur und  $H$  die äussere Wärmeleitfähigkeit ist.

In einem wichtigen Fall, nämlich wenn der Leiter die zur Messung der Wärmeleitfähigkeit und zugleich des elektrischen Leitvermögens besonders günstige Stabform besitzt, ist zumeist mit grosser Näherung eine Voraussetzung erfüllt, welche es ermöglicht, das Newtonsche Abkühlungsgesetz direkt in die Differentialgleichung der Wärmeleitung aufzunehmen, sodass keine besondere Oberflächenbedingung für die Seiten des Stabes zu erfüllen bleibt. Diese Voraussetzung ist, dass innerhalb des Stabquerschnittes nur geringe Temperaturunterschiede vorkommen. Man erhält dann aus der ursprünglichen die neue Differentialgleichung auf folgende Weise<sup>87)</sup>.

Die Axe des Stabes sei die  $x$ -Axe des Koordinatensystems. Man multipliziere die Gleichung (IV) mit  $dy dz$  und integriere über den Stabquerschnitt  $q$ , dessen Randelement  $ds$  ist. Dabei wird

$$\int \left( \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) dy dz = \int \frac{\partial u}{\partial n} ds = - \frac{H}{\pi} \int (u - u_0) ds$$

und, wenn  $u'$  die Mitteltemperatur im Querschnitt,  $u''$  die Mitteltemperatur auf dem Umfang  $p$  des Querschnitts,  $h = \frac{H p}{\gamma \rho q}$  eine Konstante bedeutet,

$$\frac{\partial u'}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u'}{\partial x^2} - h(u'' - u_0).$$

Wenn angenähert  $u'' = u'$  ist, kann für die Mitteltemperatur des Querschnitts die Differentialgleichung der linearen Wärmeleitung (s. Nr. 5, Gl. (15)) angenommen werden:

$$(VI) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - h(u - u_0),$$

wobei sich die Konstante

$$(VII) \quad h = \frac{H p}{\gamma \rho q}$$

als „äussere Temperaturleitfähigkeit eines linearen Leiters“ definieren lässt<sup>88)</sup>. Der relative Einfluss der äusseren Wärmeleitung (und damit zugleich der erforderliche Grad der Annäherung  $u'' = u'$ ) wird um so geringer, je grösser das erste Glied auf der rechten Seite von (VI) gegen das zweite ist, und dies ist unter sonst gleichen Bedingungen um so mehr der Fall, je grösser  $\frac{\partial u}{\partial t}$  ist, je mehr also der augenblick-

87) Kirchhoff, Vorlesungen über die Theorie der Wärme, Leipzig 1894, p. 33.

88) In Teil I ist dafür  $h'$  gesetzt zur Unterscheidung von der äusseren Temperaturleitfähigkeit eines körperlichen Leiters  $h = \frac{H}{\pi}$ .

liche Zustand vom stationären Endzustand abweicht. Bei den Messungen ist dieser Umstand wohl zu beachten.

Zu diesen Grundlagen der nachfolgenden Methoden treten da, wo die Grenzfläche zweier Leiter (1) und (2) in Betracht kommt, die Fourier'schen Stetigkeitsbedingungen (Gl. (3) in Nr. 2), dass längs der Grenzfläche (mit der Normalen  $n$ ) gilt:

$$(VIII) \quad u_1 = u_2 \quad \text{und} \quad x_1 \frac{\partial u_1}{\partial n} = x_2 \frac{\partial u_2}{\partial n}.$$

Für nicht isotrope Medien endlich bilden den Ausgangspunkt die allgemeineren Gesetze der Wärmebewegung, welche Duhamel aufgestellt hat (vgl. Nr. 4).

**16. Allgemeine Übersicht über die Methoden.** Die Definition der Wärmeleitkonstante vermittelst der Biot-Fourier'schen Grundannahme enthält vier verschiedene Größen: Wärmemenge, Temperatur, Länge und Zeit. Zur absoluten Bestimmung des Wärmeleitvermögens sind diese vier Größen absolut zu messen. Will man nur das Verhältnis der Leitfähigkeiten zweier Medien haben, so brauchen die genannten vier Größen bei beiden Substanzen ebenfalls nur relativ zueinander bekannt zu sein.

Die Methoden schliessen sich an spezielle Lösungen der Gleichung (II) bzw. (IV) oder (VI) an. Eine Gruppe entspricht den Lösungen für  $\partial u / \partial t = 0$ , d. h. dem stationären Zustand. Da hier die Wärmeleitkonstante aus der Gleichung (IV) fortfällt, müssen diese Methoden zugleich auf die Definition von  $\alpha$  (Gl. I) zurückgehen (*Péclet*), oder von  $\alpha$  abhängige Grenzbedingungen, wie (V), bzw. die dadurch entstandene Gleichung (VI) benutzen (*Despretz*). Bei den hierher gehörenden absoluten Methoden werden die vier Definitionsgrößen direkt gemessen.

Eine zweite Gruppe von Methoden (*Forbes*, *Angström*, *Neumann* u. a.) benutzt von der Zeit abhängende Lösungen, welche den Vorteil geringer Abhängigkeit von der äusseren Wärmeleitung selbst bei Stabform besitzen (vgl. Nr. 15). Die absolute Bestimmung liefert dabei aus Temperatur-, Zeit- und Längenmessung das Temperaturleitvermögen  $k = \alpha / \gamma \rho$ . Die direkte Messung der Wärmemenge fällt fort und an ihre Stelle tritt eine gesonderte Bestimmung der spezifischen Wärme, wenn man aus dem Temperaturleitvermögen das Wärmeleitvermögen erhalten will. Auch die Temperaturmessung ist bei diesen Methoden vereinfacht, da man zur Berechnung von  $k$  nur das Verhältnis zweier Temperaturen zu kennen braucht, also irgend eine der Temperatur proportionale Größe, wie die elektromotorische Kraft eines Thermo-

elementes, zur Messung ausreicht. Die *absolute* Temperaturbestimmung ist gleichfalls in der Bestimmung der spezifischen Wärme enthalten.

Als Nullpunkt der Temperaturskala wird bei diesen Methoden zweckmässig die Umgebungstemperatur genommen, d. h. die Temperaturdifferenz gegen diese in Rechnung gesetzt. Die Differentialgleichung (VI) reduziert sich dann auf

$$(IX) \quad \frac{\partial u}{\partial t} = k \frac{\partial^2 u}{\partial x^2} - hu.$$

In neuerer Zeit hat *F. Kohlrausch* eine Beziehung zwischen Temperatur und Potential bei elektrischer Heizung angegeben und gezeigt, wie sie zur Messung der Wärmeleitung benutzt werden kann. Die Methoden, welche hierauf beruhen, liefern das Verhältnis des Wärmeleitvermögens zum elektrischen Leitvermögen und erfordern keine Ausmessung der Dimensionen.

Als Grundlage relativer Wärmeleitungsmethoden sind von *Voigt* die Stetigkeitsbedingungen (VIII) an der Grenzfläche zweier Medien benutzt.

Naturgemäß sind die Methoden sehr verschieden, je nachdem sie sich auf feste, flüssige oder gasförmige Körper beziehen. Nur bei den Methoden für feste Körper, besonders für die gutleitenden Metalle, tritt die mathematische Seite in den Vordergrund, während bei den übrigen das Interesse sich vorwiegend an experimentelle Fragen heftet. Daher sollen hier nur die ersten Methoden besprochen werden und auch von diesen nur solche aus dem Gebiete der reinen Wärmeleitung. Die oben erwähnten elektrischen Methoden werden im Zusammenhang mit den zugehörigen theoretischen Betrachtungen in dem Art. „Beziehungen der elektrischen Strömung zu Wärme und Magnetismus“ behandelt.

**17. Methode von Péclet (1841).** Die erste Methode, welche geeignet erschien, absolute Werte des Wärmeleitvermögens zu liefern, ist von *Péclet* angegeben<sup>89)</sup>. Dieser untersuchte den Wärmedurchgang durch Platten, welche durch Wasserspülung auf beiden Seiten auf verschiedener Temperatur gehalten wurden. Die äussere Wärmeleitung durch den Rand der dünnen Platte ist dabei so gering, dass sie ausser Betracht bleiben kann. Dem Vorgang entspricht das einfache Integral von (IV)  $u = Ax + B$ , wo die  $x$ -Axe normal zur Platte ist. Bedeuten  $u_1$  und  $u_2$  die Temperaturen der Endflächen und  $d$  die Dicke

---

89) *E. Péclet*, Ann. chim. phys. (3) 2 (1841), p. 107; Ann. Phys. Chem. 55 (1842), p. 167.

der Platte, so folgt darnach aus (I) für die in der Zeit  $t$  durch den Querschnitt  $F$  tretende Wärmemenge

$$Q = -\pi \frac{u_2 - u_1}{d} Ft.$$

Diese Menge fand *Péclet* aus der Temperaturänderung und Menge des Spülwassers. Das Temperaturgefälle berechnete er aus der Temperaturdifferenz des Wassers auf beiden Seiten und der Dicke der Platte, indem er annahm, dass jede Plattenoberfläche die Temperatur des Spülwassers besitze. Diese Annahme trifft jedoch, selbst wenn man die wirksamste Rührvorrichtung benutzt, nicht einmal angenähert zu (vgl. Nr. 18).

Um von dem unbekannten Grenzvorgang unabhängig zu werden, hat *E. H. Hall* bei der Anordnung *Péclet's* die Temperaturdifferenz der Oberflächen thermoelektrisch bestimmt, indem er die Platte selbst als Glied der Thermokette benutzte<sup>90)</sup>.

Insbesondere für schlechte Wärmeleiter hat die im Prinzip so einfache Methode mannigfaltige experimentelle Ausgestaltung erfahren.

**18. Wärmedurchgang durch Heizflächen.** Der störende Grenzvorgang bei den *Péclet'schen* Versuchen kommt dadurch zustande, dass die an eine feste Wand grenzenden Wasserschichten infolge der Reibung nur langsam und parallel der Wand fließen und daher nur wenig Wärme durch Konvektion fortführen können. Der Hauptteil der Wärme muss durch Leitung hindurchdringen, was wegen der schlechten Leitfähigkeit des Wassers nur geschehen kann, wenn ein starkes Temperaturgefälle und daher eine erhebliche Temperaturdifferenz zwischen der festen Oberfläche und der Hauptmasse des Wassers vorhanden ist. Dieser komplizierte Vorgang an der Grenze von Metall und Flüssigkeit ist lange Zeit übersehen oder an Einfluss unterschätzt worden; er hat nicht nur die Resultate *Péclet's* völlig entstellt, sondern auch sehr viele spätere und nach anderen Methoden angestellte Beobachtungen fehlerhaft gemacht. Zum eigentlichen Gegenstand der Untersuchung wurde er bei der Frage nach dem Wärmedurchgang durch Heizflächen. Dabei hat sich ergeben, dass bei starkem Rühren der Temperatursprung zwischen Metallocberfläche und Hauptflüssigkeitsmasse proportional ist der hindurchtretenden Wärmemenge, dass man also von einem durch die letzten Wasserschichten gebildeten Übergangswiderstand reden kann. Nach den Versuchen von *Austin*<sup>91)</sup> ist dieser Übergangswiderstand bei nicht gerührtem

90) *E. H. Hall*, Proc. of the Americ. Acad. of Arts a. Sciences 31 (1896), p. 271.

91) *L. Austin*, Zeitschr. des Ver. Deutsch. Ing. 46 (1902), p. 1890.

siedenden Wasser äquivalent einer Eisenschicht von 1,2 bis 2 cm Dicke. Durch starkes Röhren wurde er auf 0,75 cm Eisen vermindert. Nicht gerührtes und nicht siedendes Wasser gab einen Widerstand bis zu 10 cm Eisen.

**19. Methode von Berget (1887).** *A. Berget*<sup>92)</sup> ging von derselben Formel aus wie *Péclet*, benutzte aber als Versuchskörper einen längeren Cylinder und umgab ihn zur Vermeidung der Wärmeabgabe durch die Mantelflächen mit einem konzentrischen Hohlcylinder, der ebenso wie der zur Messung benutzte innere Cylinder von Wärme durchströmt wurde.

**20. Methode von Despretz (1822) und Forbes (1852).** Lange ehe *Péclet* die erste Methode zur *absoluten* Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit angab, hatte *Despretz*<sup>93)</sup> die erste exakte Methode für *relative* Messungen gebracht, die später von *Forbes*<sup>94)</sup> zu einer absoluten ergänzt wurde. Das Wärmeleitungsproblem, welches *Despretz* benutzte, ist zugleich das erste, welches eine mathematische Behandlung und zwar schon vor *Fourier* von *Biot* erfahren hat.

Ein Stab wird an beiden Enden auf konstanter Temperatur gehalten und eine konstante Aussentemperatur hergestellt. Dem entspricht die Lösung der Differentialgleichung (IX) für stationären Zustand (vgl. Nr. 5 b)

$$u = C_1 e^{x \sqrt{\frac{h}{k}}} + C_2 e^{-x \sqrt{\frac{h}{k}}}.$$

Man misst in drei äquidistanten Querschnitten die Temperaturdifferenzen  $u_1, u_2, u_3$  gegen die Umgebung, setzt  $n = \frac{u_1 + u_3}{2u_2}$  und erhält, wenn  $l$  den Abstand zwischen den Querschnitten 1, 2 oder 2, 3 bezeichnet,

$$(X) \quad l^2 \frac{h}{k} = [\log \operatorname{nat}(n + \sqrt{n^2 - 1})]^2,$$

oder<sup>95)</sup> nach der Definition von  $k$  und  $h$  (III und VII),

$$l^2 \frac{H p}{q \alpha} = [\log \operatorname{nat}(n + \sqrt{n^2 - 1})]^2.$$

Für einen Stab aus anderem Material, aber von denselben Dimensionen und derselben Oberflächenbeschaffenheit (z. B. Vernickelung), erhält man eine analoge Gleichung, in welcher der Faktor  $\frac{l^2 H p}{q}$  unverändert

92) *A. Berget*, Par. C. R. 105 (1887), p. 224.

93) *C. M. Despretz*, Ann. chim. phys. 19 (1822), p. 97; 36 (1828), p. 422; Ann. Phys. Chem. 12 (1828), p. 281.

94) *J. D. Forbes*, Rep. of Brit. Assoc. (1852); Edinburg Trans. 23 (1862), p. 133; 24 (1865), p. 75.

ist. Die Elimination desselben liefert das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten  $\alpha$  für die beiden Stäbe.

Der Wert  $n$ , welcher beobachtet wird und die Abweichung der Temperatur der Mitte von der Mitteltemperatur der Enden darstellt, ist nach (X) unabhängig davon, ob die beiden Enden auf gleicher oder verschiedener Temperatur gehalten werden. Am günstigsten ist es, gleiche Temperatur zu wählen, weil dann nur kleine Temperaturunterschiede im Stabe vorkommen und daher sowohl für die innere als für die äussere Wärmeleitfähigkeit die Abhängigkeit von der Temperatur nicht in Frage kommt<sup>96)</sup>.

Die Methode von *Forbes* lässt sich so darstellen, dass man zu der von *Despretz* benutzten Lösung der Differentialgleichung (IX) eine zweite hinzunimmt. Diese betrifft den Fall, dass die Temperatur stets in allen Querschnitten gleich ist, d. h. die einfache Erwärmung oder Abkühlung des ganzen Stabes. Dann fällt das Glied mit  $\frac{\partial^2 u}{\partial x^2}$  aus (IX) fort und man erhält das Integral

$$u = Ce^{-ht}.$$

Die Beobachtung der Temperatur als Funktion der Zeit liefert den Wert  $h$ , den man in die *Despretz*'sche Formel (X) einsetzen muss, um das Temperaturleitvermögen  $k$  absolut zu erhalten<sup>97)</sup>.

Die äussere Wärmeleitung, die bei den meisten Methoden nur als störender Faktor auftritt und in einer Korrektion berücksichtigt

95) Mit grosser Annäherung kann auch geschrieben werden

$$l^2 \frac{h}{k} = \frac{u_1 + u_s - 2u_2}{u_2 + \frac{1}{l^2}(u_1 + u_s - 2u_2)}.$$

96) *Biot* und *Despretz* erwärmen bei ihren Versuchen nur ein Ende des Stabes; dadurch sind auch die nachfolgenden Experimentatoren zu derselben nicht zweckmässigsten Anordnung gekommen.

97) Nach den Methoden von *Despretz* und *Forbes* sind mehrfach wichtige Bestimmungen ausgeführt, die zugleich ein Bild der fortschreitenden experimentellen Verbesserung geben. Zunächst bilden *Despretz*'s eigene Versuche (l. c.) die erste quantitative Vergleichung der Wärmeleitung verschiedener Substanzen. Zur Temperaturmessung wurden dabei Quecksilberthermometer in entsprechend grosse Ausbohrungen der Stäbe gesetzt. Eine weit präzisere Definition des Ortes erlaubt die von *Chr. Langberg* (Ann. Phys. Chem. 66 (1845), p. 1) bei der Messung der Wärmeleitung eingeführte Benutzung von Thermoelementen, zu denen man heute Drähte von  $\frac{1}{10}$  bis  $\frac{1}{100}$  mm Durchmesser verwendet.

*G. Wiedemann* und *R. Franz* fanden mit einer verbesserten Anordnung der *Despretz*'schen Methode das nach ihnen benannte Näherungsgesetz von der Proportionalität der metallischen Leitvermögen für Wärme und Elektrizität (vgl. Nr. 31).

wird, ist bei der *Despretz-Forbes'schen* Methode zur Grundlage der Messung gemacht und muss daher bei der experimentellen Ausführung sehr sorgfältig definiert sein, wenn die Methode brauchbare Resultate liefern soll (vgl. Nr. 21).

**21. Äussere Wärmeleitung.** Die Erscheinungen, an welchen *Péclet's* Versuche scheiterten und die in Nr. 18 als „Wärmedurchgang durch Heizflächen“ besprochen sind, lassen sich als äussere Wärmeleitung zwischen einem Metall und einer lebhaft bewegten Flüssigkeit auffassen und treten als solche in den Methoden Nr. 24 und 26 a auf, jedoch ohne dort in der entsprechenden Weise Berücksichtigung zu finden. Die bei den Methoden vorhandenen Mängel mögen hierauf zurückzuführen sein.

Die äussere Wärmeleitung zwischen einem festen Leiter und einem Gas, auf welcher *Despretz's* Versuche beruhen, und die bei den meisten Methoden von Wichtigkeit ist, setzt sich aus Leitung, Strahlung und Konvektion zusammen. Versuche, den Einfluss der Konvektion rechnerisch zu bestimmen, sind von *Oberbeck*<sup>98)</sup> und *Lorenz*<sup>99)</sup> gemacht. Der letztere kommt zu dem einfachen Resultat, dass für eine vertikale Platte vom Temperaturüberschuss  $u$  über die Umgebung der von Leitung und Konvektion herrührende Betrag der äusseren Wärmeleitung proportional  $u^{\frac{5}{4}}$  gesetzt werden kann<sup>100)</sup>. Bei Berücksichtigung der Strahlung nach dem *Stefan-Boltzmann'schen* Gesetz ergiebt sich für den Gesamtbetrag der äusseren Wärmeleitung, wenn  $T$  und  $T_0$  die absoluten Temperaturen der Oberfläche und der Umgebung sind,

$$\sigma(T^4 - T_0^4) + \eta(T - T_0)^{\frac{5}{4}}.$$

Experimentell lässt sich die Konvektion durch hinreichendes Evakuieren der Umgebung beseitigen. Der Betrag der übrig bleibenden Leitung und Strahlung kann dann für gegebene Räume berechnet werden.

Aus einer Kugel vom Radius  $R$  und der absoluten Temperatur  $T$  gelangt zu einer umgebenden konzentrischen Hohlkugel vom Radius  $R_0$  und der Temperatur  $T_0$  in der Zeiteinheit durch Leitung die Wärmemenge

---


$$Q_L = 4\pi\nu \frac{R R_0}{R_0 - R} (T - T_0)$$

98) *A. Oberbeck*, Ann. Phys. Chem. 7 (1879), p. 271.

99) *L. Lorenz*, Ann. Phys. Chem. 13 (1881), p. 582.

100) *Dulong* und *Petit* (Ann. chim. phys. 7 (1817), p. 225 u. 337) hatten experimentell eine ähnliche Formel mit dem Exponenten 1,23 gefunden.

und durch Strahlung

$$Q_s = 4\pi\sigma R^2 (T^4 - T_0^4).$$

Für die Längeneinheit eines Cylinders in einem umgebenden Hohlzylinder betragen die entsprechenden Mengen

$$Q_L = \frac{2\pi\kappa(T - T_0)}{\log \frac{R_0}{R}} \quad \text{und} \quad Q_s = 2\pi\sigma R(T^4 - T_0^4).$$

Bei abnehmendem Radius  $R$  verschwindet  $Q_s$  schneller als  $Q_L$ . Sehr kleine Körper in luftverdünnter Umgebung verlieren also ihre Wärme vornehmlich durch Leitung<sup>101)</sup>, sehr grosse durch Strahlung. Als Zahlenwerte kann man annehmen: für  $\sigma$  nach den absoluten Messungen von Kurlbaum<sup>102)</sup> bei einer Oberfläche, deren Reflexionsvermögen  $r$  beträgt,  $\sigma = (1 - r) 1,28 \cdot 10^{-12} \frac{\text{gr. cal}}{\text{cm}^2 \text{sec}}$  und für  $\kappa$  bei Luft von der Temperatur  $u^\circ$  Cels.  $\kappa = 50 \cdot 10^{-6} (1 + 0,002 u) \frac{\text{gr. cal}}{\text{cm sec} \times \text{Grad}}$ .

**22. Methode von Angström (1861)<sup>103)</sup>.** Die erste Methode, welche keinen stationären Zustand, sondern die zeitliche Änderung der Temperaturverteilung benutzt, röhrt von Angström her. Ein langer Stab in einer Umgebung von der Temperatur 0 wird an einem Ende ( $x = 0$ ) periodisch erwärmt und abgekühlt (Periodendauer  $T$ ). Der Vorgang wird dargestellt durch das Integral der Gleichung (IX)

$$(XI) \qquad u = \sum_{n=0}^{\infty} A_n e^{-\alpha_n x} \cos \left( \frac{2n\pi t}{T} - \beta_n x + \gamma_n \right),$$

wo die  $\alpha_n$  und  $\beta_n$  aus den Gleichungen

$$(XII) \qquad \alpha_n \beta_n = \frac{n\pi}{kT}; \quad \alpha_n^2 - \beta_n^2 = \frac{h}{k}$$

zu berechnen und die  $A_n$  und  $\gamma_n$  von dem zeitlichen Ablauf der dem einen Ende zugeführten Erwärmung abhängen.

Für zwei Stellen ( $x$  und  $x + l$ ) wird der Temperaturverlauf als Funktion der Zeit beobachtet und als Kosinusreihe mit der Periode  $T$  dargestellt:

101) Hiernach lässt sich erwarten, dass die von Schleiermacher u. a. benutzte Methode, die Wärmeleitung eines Gases aus der Temperatur und dem Energieverbrauch eines elektrisch erwärmten Drahtes zu finden, bei Anwendung sehr dünner Drähte bis zu relativ hohen Temperaturen brauchbar bleibt.

102) F. Kurlbaum, Ann. Phys. Chem. 65 (1898), p. 753.

103) A. J. Angström, Ann. Phys. Chem. 114 (1861), p. 513; 123 (1864), p. 628.

$$u(x) = \sum_{n=0}^{\infty} a_n \cos \left( \frac{2n\pi t}{T} + b_n \right),$$

$$u(x+l) = \sum_{n=0}^{\infty} a'_n \cos \left( \frac{2n\pi t}{T} + b'_n \right).$$

Für die so gefundenen Koeffizienten  $a, b, a', b'$  gelten, da die Reihen in der Form (XI) enthalten sein müssen, die Gleichungen

$$\frac{a_n}{a'_n} = e^{\alpha_n l}; \quad b_n - b'_n = \beta_n l.$$

Sind hieraus für irgend ein  $n$  die Werte  $\alpha_n$  und  $\beta_n$  gefunden, so erhält man aus (XII) die Grössen  $h$  und  $k$ .

Eine Abänderung der *Angström'schen* Methode in der Weise, dass beide Stabenden abwechselnd erwärmt und abgekühlt werden, hat *Fr. Neumann* in seinen Vorlesungen gegeben und *H. Weber*<sup>104)</sup> durchgeführt. Hier ist jedoch die nicht zutreffende Annahme gemacht, dass die Endflächen durch Wasserspülung plötzlich auf eine andere Temperatur gebracht werden (vgl. Nr. 18), die bei *Angström* nicht zu Grunde gelegt ist.

Die Unabhängigkeit von unsicheren Voraussetzungen bildet einen wesentlichen Vorzug der *Angström'schen* Methode. Den Temperaturverlauf als Funktion der Zeit zu bestimmen ist mit Thermoelement, Spiegelgalvanometer und Chronograph, ev. photographisch, leicht und genau ausführbar. Bei der Berechnung können die harmonischen Analysatoren (s. II A 2, Nr. 60) gute Dienste leisten.

**23. Methoden von Fr. Neumann (1862)**<sup>105)</sup>. Gute Leiter untersucht *Neumann* in Stabform. Der Stab wird an Fäden aufgehängt, an einem Ende erwärmt und dann sich selbst überlassen. Durch die Endflächen findet ebenso wie durch die Seitenflächen Ausstrahlung statt. Darnach treten zu Differentialgleichung (IX) die Grenzbedingungen:

$$\text{für } x = 0 \text{ ist } \kappa \frac{\partial u}{\partial x} = Hu,$$

$$\text{„ } x = l \text{ „ } \kappa \frac{\partial u}{\partial x} = -Hu.$$

Ein Integral, welches diesen Bedingungen genügt und sich einem beliebigen Anfangszustande anpassen lässt, ist (s. Nr. 5g)

$$u = \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-\beta_n t} \left( \cos \lambda_n x + \frac{b}{\lambda_n} \sin \lambda_n x \right),$$

104) *H. Weber*, Ann. Phys. Chem. 146 (1872), p. 257.

105) *F. Neumann*, Ann. chim. phys. 66 (1862), p. 183; *Kirchhoff*, Vorl., p. 35.

wo

$$(XIII) \quad b = \frac{H}{\pi}; \quad \beta_n = k \lambda_n^2 + h$$

ist und die  $\lambda_n$  aus der Gleichung

$$(XIV) \quad \operatorname{tg} \lambda_n l = \frac{2 \lambda_n b}{\lambda_n^2 - b^2}$$

berechnet werden. Dabei ist

$$0 < \lambda_1 l < \pi < \lambda_2 l < 2\pi \dots$$

Sind  $u_0$  und  $u_l$  die Temperaturen in den beiden Endquerschnitten, so folgt

$$\frac{u_0 + u_l}{2} = A_1 e^{-\beta_1 t} + A_3 e^{-\beta_3 t} + \dots,$$

$$\frac{u_0 - u_l}{2} = A_2 e^{-\beta_2 t} + A_4 e^{-\beta_4 t} + \dots.$$

Die Reihen konvergieren so schnell, dass für nicht zu kleinen Zeiten das erste Glied ausreicht. Nun werden  $u_0$  und  $u_l$  als Funktion der Zeit beobachtet,  $\beta_1$  und  $\beta_2$  berechnet, woraus nach den Gleichungen (XIII), (XIV) und (VII)  $h$  und  $k$  durch eine Näherungsmethode gefunden werden können. Dabei lässt sich (XIV) ersetzen durch

$$\operatorname{tg} \frac{\lambda_1 l}{2} = \frac{b}{\lambda_1} \quad \text{und} \quad \operatorname{tg} \frac{\lambda_2 l}{2} = -\frac{\lambda_2}{b}.$$

Die Rechnung gestaltet sich wesentlich einfacher, wenn die Temperatur außer an den Enden auch in der Mitte des Stabes beobachtet wird.

Die Ausdehnung der vorstehenden Methode auf einen ringförmigen Körper ist gleichfalls von *Neumann* gegeben<sup>106)</sup> und von *H. F. Weber*<sup>107)</sup> unter Annahme linearer Abhängigkeit der Koeffizienten von der Temperatur durchgeführt.

Für schlechte Leiter benutzt *Neumann* Kugel- oder Würfelform<sup>108)</sup>. Der Leiter wird mit konstanter oder nahe konstanter Anfangstemperatur in eine Umgebung von anderer Temperatur gebracht, mit welcher er gemäß der Grenzbedingung (V) Wärme austauscht. Ist der Leiter eine Kugel vom Radius  $c$ , so wird die Temperatur als Funktion der Zeit durch eine Reihe dargestellt (vgl. Nr. 8)

$$u = \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-k \lambda_n^2 t} \frac{\sin \lambda_n r}{r},$$

wo die  $\lambda_n$  Wurzeln der Gleichung

106) *G. Kirchhoff*, Vorl., p. 38.

107) *H. F. Weber*, Berl. Ber. 1880, p. 457.

108) Vgl. *H. Hecht*, Diss. Königsberg 1903.

$$\lambda c = \left(1 - \frac{Hc}{\pi}\right) \operatorname{tg} \lambda c$$

sind. Für nicht zu kleine Zeiten genügt das erste Glied

$$u = A_1 e^{-k\lambda_1^2 t} \frac{\sin \lambda_1 r}{r}.$$

Bei einem Würfel von der Kantenlänge  $l$  hat man (vgl. Nr. 7 c)  
 $u = \{ \sum A_n e^{-k\lambda_n^2 t} \cos \lambda_n x \} \{ \sum A_n e^{-k\lambda_n^2 t} \cos \lambda_n y \} \{ \sum A_n e^{-k\lambda_n^2 t} \cos \lambda_n z \},$   
wo die  $\lambda_n$  aus der Gleichung

$$\lambda \operatorname{tg} \frac{\lambda l}{2} = \frac{H}{\pi}$$

zu berechnen sind. Wiederum ist für nicht zu kleine Zeiten das erste Glied ausreichend

$$u = A_1^3 e^{-3k\lambda_1^2 t} \cos \lambda_1 x \cos \lambda_1 y \cos \lambda_1 z.$$

Beobachtet man die Temperatur an zwei Stellen und zu zwei Zeiten, so lässt sich  $A_1$  und  $\lambda_1$  eliminieren und  $k$  berechnen.

Die letzte *Neumann'sche* Methode erfordert ebenso wie die von *Despretz* eine sorgfältige experimentelle Definition der äusseren Wärmeleitung.

**24. Methode von Kirchhoff und Hansemann (1879)**<sup>109)</sup>. Ausgangspunkt der Methode ist das folgende in Nr. 6a behandelte ideale Problem der Wärmeleitung: Ein unendlich ausgedehnter durch die Ebene  $x = 0$  begrenzter Leiter von der Temperatur 0 erfährt eine Störung des Temperaturlgleichgewichtes, indem in der Grenzebene plötzlich die Temperatur 1 erzeugt und erhalten wird. Diesem Problem entspricht die Lösung der Differentialgleichung (IV) (vgl. Nr. 5 i)

$$u = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-q^2} dq.$$

Lässt sich das Problem experimentell verwirklichen, so kann man die an irgend einer Stelle  $x$  zu den Zeiten  $t$  beobachteten Temperaturen  $u$  durch die obige Funktion darstellen, den Parameter  $\frac{x}{2\sqrt{k}t}$  entnehmen und daraus das Temperaturleitvermögen  $k$  berechnen<sup>110)</sup>.

109) *G. Kirchhoff* und *G. Hansemann*, Berl. Ber. 20. Nov. 1879 und 12. Mai 1881; Ann. Phys. Chem. 9 (1880), p. 1; 13 (1881), p. 406; *Kirchhoff*, Ges. Abh., p. 495 und Nachtrag, p. 1.

110) Wegen der Tabellen des Integrals  $\int_q^{\infty} e^{-q^2} dq$  s. Ann. 46. Über die Art der Berechnung vgl. Nr. 26 c.

*Kirchhoff* und *Hansemann* benutzten, um den Einfluss der äusseren Wärmeleitung herabzudrücken, als Versuchskörper einen Würfel von 14 cm Kantenlänge, der zu Anfang die gleich Null gesetzte Temperatur der Umgebung besass. Die eine Seite wurde der plötzlichen Temperaturänderung unterworfen, für die anderen Seiten gilt die Oberflächenbedingung (V). Die zugehörige Lösung der Differentialgleichung (IV) kann man sich als Reihe nach Potenzen von  $h$  entwickelt denken. *Kirchhoff* und *Hansemann* beschränkten sich auf die beiden ersten Glieder, setzten also

$$u = U_0 + h U_1.$$

$U_0$  ist die Lösung ohne Rücksicht auf äussere Wärmeleitung und hängt nur von der einen Koordinate  $x$  ab. Man erhält  $U_0$  durch eine Superposition von Lösungen des idealen Problems nach der Spiegelungsmethode (vgl. Nr. 6)

$$\cdot \quad U_0 = U\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}}\right) + U\left(\frac{2l-x}{2\sqrt{kt}}\right) - U\left(\frac{2l+x}{2\sqrt{kt}}\right) - U\left(\frac{4l-x}{2\sqrt{kt}}\right) + \dots,$$

wobei

$$\cdot \quad U(\lambda) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{-\lambda^2} d\lambda$$

gesetzt ist.  $U_1$  wird in Näherung durch ein System von Reihen dargestellt. Mittels der Ausdrücke für  $U_0$  und  $U_1$  wird ein beobachteter Temperaturverlauf  $u = f(t)$  auf den Fall des idealen Problems reduziert und aus der Darstellung  $f(t)_{\text{red}} = U\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}}\right)$  der Koeffizient  $k$  berechnet.

Die vorausgesetzte Grenzbedingung einer plötzlichen Temperaturänderung der Grenzfläche suchten *Kirchhoff* und *Hansemann* durch Anspritzen mit Wasser zu verwirklichen, überzeugten sich aber, dass dies nicht gelang, und führten dann als Temperatur der Grenzfläche  $C + \varphi(t)$  in die Rechnung ein, indem sie  $\varphi(t)$  als klein gegen die Konstante  $C$  annahmen. Durch Hinzufügen einer Beobachtungsreihe in einem der Grenzfläche nahe gelegenen Punkte wurde  $\varphi(t)$  eliminiert.

Im allgemeinen genügt freilich die Annahme, dass  $\varphi(t)$  klein sei, dem wirklichen Vorgang an der Grenzfläche nicht (vgl. Nr. 18 und 21).

**25. Methode von L. Lorenz (1881)<sup>111)</sup>.** Lorenz gründete seine Methode nicht auf ein explicites Integral der Wärmeleitungsgleichung, sondern führte an dem untersuchten Stabe experimentell eine mecha-

---

111) L. Lorenz, Ann. Phys. Chem. 13 (1881), p. 422 u. 582.

nische Quadratur derselben aus, indem er eine grosse Anzahl von Thermoelementen verwandte. Das untersuchte Stück des Stabes werde in  $n$  Teile von der Länge  $l$  zerlegt gedacht; ferner werde die Gleichung (IX) mit  $dx$  multipliziert und an ihr die doppelte Integration

$$\int_0^{(n-1)l} dx \int_x^{x+l} f(x) dx$$

ausgeführt. Benutzt man dabei, dass für eine beliebige Funktion  $f(x)$

$$\int_0^{(n-1)l} dx \int_x^{x+l} f(x) dx = l^2 \{f(l) + f(2l) + \dots + f((n-1)l)\}$$

$$+ \frac{1}{12} l^2 \{f(0) - f(l) - f((n-1)l) + f(nl)\} + \dots,$$

oder auch

$$= l^2 \{f(\frac{11}{12}l) + f(2l) + \dots + f((n-2)l) + f((n-\frac{11}{12})l)\} + \dots$$

ist, und setzt

$$\Sigma = u_{\frac{11}{12}l} + u_{2l} + \dots + u_{(n-2)l} + u_{(n-\frac{11}{12})l},$$

$$\Delta = u_0 - u_l - u_{(n-1)l} + u_{nl},$$

wo  $u_a$  die Temperatur im Querschnitt  $x = a$ , so erhält man

$$l^2 \frac{d\Sigma}{dt} = k\Delta - hl^2 \Sigma.$$

$\Sigma$  und  $\Delta$  sind durch geeignete Kombination von Thermoelementen direkt messbar. Nun führt man zwei verschiedene Vorgänge herbei, indem man zunächst die Stange von einem Ende aus erwärmt und dann mit der Erwärmung aufhört, sodass im ersten Teil  $\Sigma$  wächst und im zweiten die früheren Werte rückwärts durchläuft, während  $\Delta$  nach Aufhören der Erwärmung bald in einen sehr kleinen Wert  $\Delta'$  übergeht. Für den ersten Vorgang gilt die letzte Gleichung; für den zweiten folgt ebenso

$$l^2 \frac{d\Sigma'}{dt} = k\Delta' - hl^2 \Sigma'$$

und durch Subtraktion für je zwei Werte  $\Sigma = \Sigma'$

$$l^2 \left( \frac{d\Sigma}{dt} - \frac{d\Sigma'}{dt} \right) = k(\Delta - \Delta'),$$

woraus  $k$  berechnet wird.

Lorenz bildete die Methode noch weiter aus, indem er die Abhängigkeit der Koeffizienten von der Temperatur berücksichtigte. Die Erwärmung des Stabes leitete er so, dass  $\Delta$  während der Beobachtung konstant blieb.

---

112) Die Formel ergibt sich, wenn  $f(x)$  in jedem der Intervalle  $(0, l)$   $(l, 2l)$   $\dots$   $((n-2)l, (n-1)l)$  mittels Differenzenreihen durch die in I D 3 (Art. Bauschinger, Interpolation) Gl. (5) gegebene Interpolationsformel dargestellt und die Integration ausgeführt wird.

**26. Methoden aus dem Berliner physikalischen Institut (1898 – 1903).** In dem von *Warburg* geleiteten physikalischen Institut der Berliner Universität sind in einer Reihe von Arbeiten<sup>113)</sup> zwei Methoden entwickelt, welche beide darauf beruhen, dass das ursprüngliche Temperaturgleichgewicht eines stabförmigen Leiters von einer Endfläche aus plötzlich gestört wird. Die erste Methode, welche von *Schulze* in Angriff genommen und von *Grüneisen* fortgeführt wurde, schliesst sich direkt an die von *Kirchhoff* und *Hansemann* an einem Würfel vorgenommenen Versuche an, indem die Temperaturänderung der Endfläche ebenso wie dort durch Wasserspülung bewirkt wurde. Bei der zweiten, von *Giebe* bei der Temperatur der flüssigen Luft durchgeführten Methode geschah diese Temperaturänderung nach dem Vorgange von *Grüneisen* durch Bestrahlung mit einem glühenden Platinblech.

Um von einer mangelhaften Definition der Temperaturstörung unabhängig zu werden, wurde bei diesen Methoden folgendes Verfahren eingeschlagen. Man beobachtete den Temperaturverlauf nicht nur, wie sonst genügen würde, in einem, sondern in zwei Querschnitten. Kennt man nun irgend ein Integral der Differentialgleichung (IX), welches beide Beobachtungen darstellt, so ist dies jedenfalls die richtige Lösung, aus der das Wärmeleitvermögen berechnet werden kann. Die eigentlichen Grenzbedingungen an der Endfläche  $x = 0$  wurden nur dazu benutzt, eine geeignete mathematische Form für das Integral zu erhalten. Durch geeignete Wahl der verfügbaren Konstanten wurde dann diese schon angenähert richtige Lösung den Beobachtungen angepasst. Die Form des Integrals ist bei beiden Methoden entsprechend den Grenzbedingungen verschieden.

#### a. Bespülung der Endfläche mit einem Wasserstrahl.

Die in Wirklichkeit nicht ganz zutreffende Grenzbedingung, dass für  $x = 0$   $u = C$  ist<sup>114)</sup>, liefert zu (IX) das Integral

$$u = \frac{1}{2} C \left\{ e^{x\sqrt{\frac{h}{k}}} U\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}} + \sqrt{ht}\right) + e^{-x\sqrt{\frac{h}{k}}} U\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}} - \sqrt{ht}\right) \right\},$$

wo, wie früher,

113) *F. A. Schulze*, Ann. Phys. Chem. 66 (1898), p. 207; *F. Grüneisen*, Ann. Phys. 3 (1900), p. 43; *E. Giebe*, Diss. Berlin 1903, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges. 1903, p. 60.

114) Über die Ersetzung dieser Grenzbedingung durch eine andere vgl. Nr. 21.

$$U(\lambda) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\lambda} e^{-\lambda^2} d\lambda$$

gesetzt ist. Dies Integral lässt sich nach Potenzen von  $h$  entwickeln, was bei Beschränkung auf die erste Potenz ergibt

$$(XV) \quad u = C \cdot U\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}}\right) \left[ 1 - \varphi\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}}\right) x^2 \frac{h}{k} \right],$$

mit

$$\varphi(\lambda) = \frac{\frac{e^{-\lambda^2}}{2\lambda} - \int_{-\lambda}^{\infty} e^{-t^2} dt}{2 \int_{-\lambda}^{\infty} e^{-t^2} dt}.$$

Die Lösung bleibt ein Integral der Differentialgleichung (IX), wenn zwei willkürliche Konstanten  $\xi$  und  $\tau$  eingeführt werden, indem man  $x$  durch  $x + \xi$  und  $t$  durch  $t + \tau$  ersetzt. Diese beiden Konstanten hat man zur Verfügung, um die Formel den Beobachtungen anzupassen.

### b. Bestrahlung der Endfläche mit einem glühenden Platinblech.

Sehr viel exakter, als sich die Grenzbedingung der vorigen Methode verwirklichen lässt, kann man bei Bestrahlung der Endfläche mit einem glühenden Platinblech den wirklichen Grenzvorgang mit der mathematischen Form in Übereinstimmung bringen, indem man annimmt, dass der Endfläche des Stabes durch die Bestrahlung eine zeitlich konstante Wärmemenge zugeführt wird. Darnach erhält man zu Gleichung (IX) die Grenzbedingungen

$$\text{für } t = 0 \text{ ist } u = 0,$$

$$\text{für } x = 0 \text{ ist } \frac{\partial u}{\partial x} = -C$$

und dazu das Integral

$$u = \frac{C}{2\sqrt{\frac{h}{k}}} \left\{ e^{-x\sqrt{\frac{h}{k}}} U\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}} - \sqrt{ht}\right) - e^{x\sqrt{\frac{h}{k}}} U\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}} + \sqrt{ht}\right) \right\},$$

oder nach Potenzen von  $h$  entwickelt

$$(XVI) \quad u = Cx J\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}}\right) \left[ 1 - \psi\left(\frac{x}{2\sqrt{kt}}\right) x^2 \frac{h}{k} \right],$$

wo

$$J(\lambda) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left\{ \frac{e^{-\lambda^2}}{2\lambda} - \int_{\lambda}^{\infty} e^{-z^2} dz \right\}$$

und

$$\psi(\lambda) = \frac{1}{6} \left( \frac{e^{-\lambda^2}}{2\lambda^3 \sqrt{\pi J(\lambda)}} \right) - 1.$$

Wenn es erforderlich ist, kann ebenso wie bei der vorigen Methode durch Einführung zweier Konstanten  $\xi$  und  $\tau$  die Lösung dem wirklichen Vorgange besser angepasst werden.

### c. Berechnung der nach diesen Methoden angestellten Versuche.

Wenn der Temperaturverlauf in zwei Querschnitten  $x_1$  und  $x_2$  beobachtet und durch eine Hülfsmessung, etwa nach der Despretz'schen Methode, der Wert von  $\frac{h}{k}$  gefunden ist, werden zunächst die beobachteten Temperaturen  $u$  nach den Formeln (XV) bzw. (XVI) durch Division mit dem in [ ] stehenden Faktor auf den idealen Fall ohne äussere Wärmeleitung reduziert, wozu Näherungswerte von  $k$  und ev.  $\xi$  und  $\tau$  ausreichen. Die so erhaltenen verbesserten Temperaturen, die mit  $\vartheta$  bezeichnet seien, müssen als Funktion der Zeit durch die Formel

$$(XVII) \quad \vartheta(t) = CU \left( \frac{x + \xi}{2\sqrt{k(t + \tau)}} \right)$$

bzw.

$$(XVIII) \quad \vartheta(t) = C(x + \xi) J \left( \frac{x + \xi}{2\sqrt{k(t + \tau)}} \right)$$

dargestellt werden, indem man  $\tau$  und der Grösse

$$\gamma = \frac{x + \xi}{\sqrt{k}}$$

einen passenden Zahlenwert giebt. Aus zwei Wertepaaren  $(x_1, \gamma_1)$  und  $(x_2, \gamma_2)$  erhält man das Resultat

$$k = \left( \frac{x_2 - x_1}{\gamma_2 - \gamma_1} \right)^2.$$

Das Auffinden des Parameters  $\gamma$  geschieht zweckmässig auf folgende Weise. Man zeichnet zunächst auf Koordinatenpapier die Kurve aus der bekannten mathematischen Funktion  $\log U(z)$  bzw.  $\log J(z)$  als Ordinate zu  $\log \frac{1}{z^2}$  als Abscisse, welche zur Berechnung aller nach der Methode angestellten Versuche benutzt wird. Sodann trägt man aus den (wegen der äusseren Wärmeleitung reduzierten) Beobachtungen die Werte  $\log \vartheta$  als Ordinate zu  $\log(t + \tau)$  als Abscisse auf Paus-

papier in dasselbe Koordinatensystem ein, ev. für mehrere Werte  $\tau$ , von denen der passendste ausgewählt wird. Durch Parallelverschieben des Pauspapiers müssen die beiden Kurven zur Deckung gebracht werden können, und die Verschiebung in Richtung der Abscissenaxe liefert den Wert  $\log \frac{\gamma^2}{4}$ . Nach den Formeln (XVII) und (XVIII) ist nämlich

$$z = \frac{x + \xi}{2\sqrt{k(t + \tau)}} = \frac{\gamma}{2\sqrt{t + \tau}},$$

also

$$\log \frac{1}{z^2} = \log(t + \tau) - \log \frac{\gamma^2}{4}.$$

**27. Isothermen-Methode von Voigt (1897)<sup>115)</sup>.** Eine Wärmeströmung durchsetze die Grenzfläche zweier Körper mit dem Wärmeleitvermögen  $\kappa_1$  und  $\kappa_2$ . Die äussere Oberfläche sei normal zur Grenzfläche. Bedeuten dann  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  die Winkel zwischen den Isothermen auf der Oberfläche und der Grenzlinie, so folgt aus den Stetigkeitsbedingungen (VIII) für jede Art der Strömung, also unabhängig von der äusseren Wärmeleitung,

$$(XIX) \quad \kappa_1 : \kappa_2 = \operatorname{tg} \varphi_1 : \operatorname{tg} \varphi_2.$$

Kann man die Isothermen sichtbar machen<sup>116)</sup>, so liefert die Messung der Winkel  $\varphi$  das Verhältnis  $\kappa_1/\kappa_2$ . Bei logarithmischem Variieren folgt aus (XIX)

$$\frac{\delta(\kappa_1/\kappa_2)}{\kappa_1/\kappa_2} = \frac{2\delta\varphi_1}{\sin 2\varphi_1} - \frac{2\delta\varphi_2}{\sin 2\varphi_2}.$$

Darnach üben Messfehler den geringsten Einfluss, wenn die Winkel  $\varphi$  nahe an  $45^\circ$  gebracht sind.

**28. Wärmeleitung in Krystallen. Allgemeines.** Anstatt einer einzigen Konstanten, wie bei isotropen Körpern, ist in krystallinischen Medien die Grösse und Richtung der drei aufeinander senkrechten Hauptleitfähigkeiten zu bestimmen. Doch sind hiermit die Aufgaben der Messung noch nicht erschöpft. Die drei Hauptleitfähigkeiten genügen zwar zur Lösung aller die Temperaturverteilung betreffenden Probleme, aber die Richtung des Wärmeflusses bleibt unbekannt. In (Nr. 4) ist gezeigt, dass der den Wärmefluss darstellende Vektor im allgemeinen ausser einem von den Hauptleitfähigkeiten abhängenden

115) *W. Voigt*, Gött. Nachr. (1897), p. 184; Ann. Phys. Chem. 64 (1898), p. 95.

116) Mittel dazu sind die Schmelzkurven an Überzügen mit geeigneten Substanzen (Wachs-Terpentingemische, oder die bei  $45^\circ$  erstarrende Elaidinsäure), ferner thermoskopische Substanzen, die bei bestimmten Temperaturen einen Farbenwechsel zeigen (die Doppelsalze Jodsilber-Jodquecksilber bei  $45^\circ$ , Jodkupfer-Jodquecksilber bei  $70^\circ$ ), endlich Behauchen und Bestreuen mit Lykoperdonium.

noch einen rotatorischen Bestandteil enthält, welcher beim Aufstellen der für die Temperaturverteilung geltenden Differentialgleichung fortfällt. Daher lässt sich die Frage nach der Existenz rotatorischer Wärmeströmungen durch Temperaturbeobachtung allein nicht entscheiden. Man muss ausserdem auf irgend einem anderen Wege über die Richtung der Wärmeströmung Kenntnis erlangen.

**29. Methode von H. de Séarmont (1847)<sup>117)</sup>.** Nachdem von *Duhamel* die Theorie der Wärmeleitung in Krystallen begründet war, wurde zum ersten Mal von *H. de Séarmont* die Verschiedenheit der Leitfähigkeit in verschiedenen Richtungen experimentell gezeigt. Er erwärmt dünne Krystallplatten von der Mitte aus (z. B. mittels eines hindurchgesteckten Drahtes) und beobachtete an einer auf die Oberfläche gebrachten Wachsschicht die Schmelzkurve, welche eine Isotherme darstellt. Er bekam ellipsenförmige Kurven. Von *Duhamel* (1847) und *Stokes* (1851) wurde die Theorie der *Séarmont'schen* Versuche entwickelt. Darnach sind bei sehr dünnen und grossen Krystallplatten die Isothermen in der That Ellipsen, deren Axen sich wie die Wurzeln aus den Leitfähigkeiten verhalten. Es lässt sich also nach der *Séarmont'schen* Methode sowohl das Verhältnis als die Lage der drei Hauptleitfähigkeiten zwar nur mit geringer Genauigkeit, aber in einfacher und anschaulicher Weise bestimmen.

**30. Methode von Voigt (1896)<sup>118)</sup>.** Die Messung des Verhältnisses der Hauptleitfähigkeiten und auch eine Untersuchung der rotatorischen Eigenschaften gestattet die von *W. Voigt* angegebene Methode, welche freilich eine thermische Symmetriebene am Krystall als bekannt voraussetzt. *Voigt* benutzt eine Wärmeströmung von bekannter Richtung. Um eine solche zu erhalten, stellt man nach ihm einen künstlichen Zwillingskrystall her, indem man eine rechteckige Platte durch einen parallel zu einer Kante geführten Schnitt halbiert, die eine Hälfte um 180° um die Normale zu jenem Schnitt dreht und die beiden Teile wieder zusammenkittet. Dann wird der Schnitt eine Symmetriebene der Platte, sodass bei symmetrischer Anordnung die Wärmeströmung in der Nähe des Schnittes diesem parallel verlaufen muss. Auf der Platte werden Isothermen nach dem Schmelzkurvenverfahren hergestellt.

Es sei zunächst ein Krystall ohne rotatorische Eigenschaften vorausgesetzt. Das Koordinatensystem  $x, y, z$  falle mit den Haupt-

117) *H. de Séarmont*, Par. C. R. 25 (1847), p. 459 u. 707; Ann. chim. phys. 21 (1847), p. 457 u. 32 (1848), p. 179; Ann. Phys. Chem. 73—75 (1848).

118) *W. Voigt*, Gölt. Nachr. (1896), p. 236; Ann. Phys. Chem. 60 (1897), p. 350.

leitfähigkeitsaxen zusammen, die  $z$ -Axe sei normal zu der bekannten Symmetrieebene. Das Koordinatensystem  $\xi, \eta, \zeta$  sei um den Winkel  $\varphi$  um die gemeinsame  $z$ -Axe gegen das vorige gedreht. Die Wärmeströmungskomponenten in der Symmetrieebene sind im ersten Koordinatensystem

$$\mathfrak{D}_x = -\kappa_1 \frac{\partial u}{\partial x}; \quad \mathfrak{D}_y = -\kappa_2 \frac{\partial u}{\partial y}$$

und im zweiten

$$\mathfrak{D}_\xi = -\kappa_{11} \frac{\partial u}{\partial \xi} - \kappa_{12} \frac{\partial u}{\partial \eta}; \quad \mathfrak{D}_\eta = -\kappa_{22} \frac{\partial u}{\partial \eta} - \kappa_{12} \frac{\partial u}{\partial \xi},$$

wo

$$(XX) \quad \begin{cases} \kappa_{11} = \kappa_1 \cos^2 \varphi + \kappa_2 \sin^2 \varphi \\ \kappa_{22} = \kappa_1 \sin^2 \varphi + \kappa_2 \cos^2 \varphi \\ \kappa_{12} = (\kappa_2 - \kappa_1) \sin \varphi \cos \varphi. \end{cases}$$

Wird nun eine Wärmeströmung erzeugt, die keine Komponente nach der  $\xi$ -Axe besitzt, so gilt

$$0 = -\kappa_{11} \frac{\partial u}{\partial \xi} - \kappa_{12} \frac{\partial u}{\partial \eta}.$$

Dieser Strömung entspricht eine Isotherme, deren durch Messung zu findender Neigungswinkel  $\alpha$  gegen die  $\xi$ -Axe die Tangente

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\partial u}{\partial \xi} / \frac{\partial u}{\partial \eta} = -\frac{\kappa_{12}}{\kappa_{11}}$$

hat. Für eine Strömung ohne Komponente nach der  $\eta$ -Axe findet man an einer zweiten Platte ebenso

$$\operatorname{tg} \beta = -\frac{\kappa_{12}}{\kappa_{22}}$$

und aus beiden Gleichungen mittels (XX) das Verhältnis  $\kappa_1/\kappa_2$  und den Winkel  $\varphi$ .

Für die Gültigkeit der obigen Formeln ist es einerlei, ob an dem Zustandekommen der benutzten Wärmeströmung äussere Wärmeleitung oder das Schmelzen des Überzuges beteiligt ist oder nicht.

Was das Erkennen etwaiger rotatorischer Qualitäten betrifft, so sei hier nur folgendes bemerkt. Sind keine solchen vorhanden, so wird, falls man  $\varphi = 0$  macht, auch  $\alpha = 0$ , während bei Existenz rotatorischer Eigenschaften an der Schnittlinie ein Knick im Verlauf der Isotherme vorhanden sein muss. Die Versuche zur Auffindung (Soret und Voigt<sup>119</sup>) haben bisher stets ein negatives Resultat gehabt.

**31. Messungsergebnisse.** Um mit Hilfe der hier entwickelten formalen Theorie ein anschauliches Bild von den in der Natur vorkommenden Wärmeleitungsvorgängen zu gewinnen, ist es erforderlich,

119) W. Voigt, Gött. Nachr. (1903), p. 87.

die absolute Grösse der in den Gleichungen auftretenden, jedem Stoff eigentümlichen Konstanten  $\alpha$  und  $k$  zu kennen. Einige Werte sollen hier zusammengestellt werden<sup>120)</sup>.

Die Einheit des Wärmeleitvermögens  $\alpha$  lässt sich nicht in das C. G. S.-System einordnen, weil ihre Definition (vgl. I) die ausserhalb des Systems stehende Temperatur enthält. Gebräuchlich ist es, die Temperatur nach Graden der Celsiusskala zu rechnen und ausserdem als Einheit der Wärmemenge die Wasser-Grammkalorie (vgl. Art. 3, Nr. 2) zu benutzen. Dann erhält die Einheit von  $\alpha$  die Form  $\left[ \frac{\text{gr cal}}{\text{cm sec} \times \text{Grad}} \right]$ . Wird die Wärmemenge in absoluten Arbeitseinheiten (Erg.) gemessen, so lautet die Einheit  $\left[ \frac{\text{cm gr}}{\text{sec}^3 \text{Grad}} \right]$ . Der Zahlenwert von  $\alpha$  wird dabei  $4,18 \cdot 10^7$  mal grösser. Die Einheit des Temperaturleitvermögens ist im C. G. S.-System enthalten und lautet  $\left[ \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right]$ .

#### Wärmeleitvermögen und Temperaturleitvermögen einiger Substanzen bei Zimmertemperatur.

Substanz	Bemerkungen	Wärmeleitvermögen $\alpha$	Temperaturleitvermögen $k$
		$\left[ \frac{\text{gr cal}}{\text{cm sec Grad}} \right]$	$\left[ \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}} \right]$
Silber	rein	1,00	1,74
Kupfer	"	0,92	1,14
Gold	"	0,70	1,17
"	mit 0,2 Proc. Fe u. Cu	0,43	0,71
Zink	rein	0,26	0,40
Cadmium	"	0,22	0,47
Platin	"	0,166	0,24
Eisen	technische Sorten	0,14 bis 0,17	0,16 bis 0,20
Stahl	"	0,06 bis 0,12	0,06 bis 0,13
Zinn	rein	0,145	0,38
Blei	"	0,083	0,24
Wismut	"	0,018	0,07
Marmor	weiss	0,005	0,009
Glas	verschiedene Sorten	0,0015 bis 0,0025	0,003 bis 0,005
Schwefel		0,0006	0,0017
Wasser		0,0013	0,0013
Öl	verschiedene Sorten	0,0003 bis 0,0004	0,0007 bis 0,0010
Wasserstoff		0,00032	
Luft		0,00005	

120) Ausführliche Angaben finden sich in den Handbüchern der Experimentalphysik und in den „Physikalisch-Chemischen Tabellen“ von Landolt und Börnstein.

Über die Beziehung der Wärmeleitfähigkeit von Metallen zur elektrischen Leitfähigkeit sind einige Näherungsgesetze bekannt. Wiedemann und Franz<sup>121)</sup> fanden das erste derartige Gesetz, welches besagt, dass beide Leitvermögen bei verschiedenen Metallen proportional sind. Das zweite Gesetz wurde von L. Lorenz<sup>122)</sup> gefunden und ergänzt jenes dahin, dass die Proportionalitätskonstante der absoluten Temperatur proportional ist (vgl. in diesem Bande Art. Diesselhorst, Beziehungen der elektrischen Strömung zu Wärme und Magnetismus). Für reine Metalle (mit Ausnahme von Wismut) gelten beide Gesetze ziemlich nahe. Bei allen Ausnahmen, insbesondere Legierungen ist stets das Verhältnis des Wärmeleitvermögens zum elektrischen Leitvermögen grösser, als bei den reinen Metallen.

Ferner scheinen die Sätze, welche Matthiessen<sup>123)</sup> für die elektrische Leitfähigkeit von Legierungen aufgestellt hat, auch für die Wärmeleitfähigkeit zu gelten<sup>124)</sup>. Hiernach würden Legierungen, welche nur die Metalle „Zink, Zinn, Blei, Cadmium“ enthalten, die Wärme im Verhältnis der Volumina leiten, alle anderen Legierungen schlechter als diesem Verhältnis entspricht. Wie stark der Einfluss selbst sehr geringer Beimengungen sein kann, zeigen die Zahlen für das reine und unreine Gold in der Tabelle.

Eine Abhängigkeit des Wärmeleitvermögens von der Temperatur (zwischen 0° und 100°) ist bei den reinen Metallen mit Ausnahme des Wismuts, das bei steigender Temperatur schlechter leitend wird, kaum merklich. Die Leitfähigkeit der Legierungen nimmt mit der Temperatur zu. Das unreine Gold der Tabelle ändert sein Leitvermögen pro Grad um 0,0012, das reine um 0,0000 des Betrages. Bei anderen Legierungen sind Temperaturkoeffizienten bis etwa 0,003 gefunden.

121) G. Wiedemann und R. Franz, Ann. Phys. Chem. 89 (1853), p. 530.

122) L. Lorentz, Ann. Phys. Chem. 13 (1881), p. 599.

123) A. Matthiessen, Ann. Phys. Chem. 110 (1860), p. 190.

124) F. A. Schulze, Ann. Phys. 9 (1902), p. 555.

## V 5. TECHNISCHE THERMODYNAMIK.

VON  
**M. SCHRÖTER UND L. PRANDTL**  
IN MÜNCHEN. — IN GÖTTINGEN.

### Inhaltsübersicht.

#### a) Technische Thermodynamik im engeren Sinne. Von **M. Schröter.**

##### I. Die Grundlagen der technischen Thermodynamik.

1. Historische Übersicht.
2. Die allgemeinen Gleichungen der Thermodynamik.
3. Graphische Darstellungen.
4. Vollkommene Gase.
5. Zustandsänderungen der Gase.
6. Gesättigte Dämpfe.
7. Überhitzte Dämpfe.

##### II. Kreisprozesse der thermodynamischen Maschinen.

8. Allgemeines über die technischen Kreisprozesse.
9. Die Wärmekraftmaschinen und ihr Wirkungsgrad.
10. Die Dampfmaschine im besonderen.
11. Verbundmaschine, Anwendung von überhitztem Dampf.
12. Der Wirkungsgrad der Dampfmaschine.
13. Die Verbrennungsmotoren (Gasmaschine, Dieselmotor).
14. Kältemaschinen.

#### b) Strömende Bewegung der Gase und Dämpfe. Von **L. Prandtl.**

15. Abgrenzung des Stoffes.
16. Allgemeine Theorie der stationären Strömungen.
17. Bewegung ohne Widerstände und Wärmeleitung.
18. Ausströmung aus Öffnungen und Mundstücken.
19. Strömungswiderstände in Röhren.
20. Strömung durch Röhren und Düsen.
21. Stationäre Wellen in einem freien Gasstrahl.
22. Überströmen.
23. Dampfturbinen.

### Litteraturübersicht.

(Ohne Anspruch auf Vollständigkeit.) Diejenigen Schriften, in denen auch auf die Abteilung b) Bezugliches enthalten ist, sind durch einen \* gekennzeichnet.

#### 1) Lehrbücher.

*J. W. Macquorn Rankine, Manual of the Steam Engine and other Prime Movers.*  
1. Aufl. 1859, 2. Aufl. London 1861, 4. Aufl. 1869, 9. Aufl. 1878 u. s. f.

- G. Zeuner*, Grundzüge der mechanischen Wärmetheorie, 1. Aufl. Freiberg 1860,  
\*2. Aufl. (völlig umgearbeitet) Leipzig 1866.
- \*— Technische Thermodynamik, 2 Bde., Leipzig, 1. Aufl. 1881, 1890, 2. Aufl. 1900,  
1901 (zugleich 3. u. 4. Auflage der „Grundzüge“).
- G. Hirn*, Exposition analytique et expérimentale de la théorie mécanique de la  
chaleur, 1. Aufl. 1862, 2. Aufl. 1863, 3. Aufl. 1875.
- \**F. Grashof*, Theoretische Maschinenlehre 1, Leipzig, Voss, 1875.
- A. Witz*, Thermodynamique à l'usage des Ingénieurs, Paris 1892.
- J. Boulin*, Cours de mécanique appliquée, 3<sup>ème</sup> fascicule: Moteurs thermiques,  
Paris, Bernard, 1893.
- J. A. Ewing*, The steame engine and other heat-engines, Cambridge 1. Aufl. 1894.
- Cotterill*, The Steam Engine considered as a thermodynamic Machine, London  
1896, 3<sup>rd</sup> edition.
- V. Wood*, Thermodynamics. Heat motors and Refrigerating machines, New-York  
1900, 8. Aufl.
- A. Musil*, Grundlagen der Theorie und des Baues der Wärmekraftmaschinen (er-  
weiterte Übersetzung von *Ewing*, steam-engine), Leipzig 1902.
- \**H. Lorenz*, Technische Wärmelehre, 2. Bd. der „Technischen Physik“, München,  
Oldenbourg, 1904.
- J. J. Weyrauch*, Grundriss der Wärmetheorie, Stuttgart 1904.

### 2) Fachzeitschriften.

Arbeiten aus dem Gebiet der technischen Thermodynamik finden sich in allen Jahrgängen der bedeutenderen deutschen und ausländischen technischen Zeitschriften; es seien nur genannt:

Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure (Berlin).

Mitteilungen über Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens  
(Berlin).

Der Civilingenieur (erscheint nicht mehr) (Leipzig).

Dingler's Polytechnisches Journal (Berlin).

Zeitschrift für die gesamte Kälteindustrie (München).

Zeitschrift für komprimierte Gase (Berlin).

Engineering (London).

The Engineer (London).

Bulletin d'Encouragement de l'industrie nationale (Paris).

Bulletin de la société industrielle de Mulhouse (Mülhausen i/Elsass).

Revue de Mécanique (Paris).

### 3) Monographien.

#### a) Von historischem Interesse.

*S. Carnot*, Réflexions sur la puissance motrice du feu, Paris, Gauthier-Villars, 1878.  
(Wiederabdruck der 1824 erschienenen Originalarbeit); deutsch in Ostwald's  
Klassikern.

*E. Clapeyron*, Sur la puissance motrice de la chaleur, Journal de l'école poly-  
technique, Paris 1834; deutsch 1843 in Poggendorff's Annalen Bd. 59. In  
neuerer Zeit wieder herausgegeben von *Mewes*, Berlin 1893 unter dem Titel:  
Über die bewegende Kraft der Wärme.

\**G. Zeuner*, Das Lokomotivblasrohr, Zürich 1863.

*J. W. Macquorn Rankine*, Miscellaneous Scientific Papers, London, Griffin, 1878,

eine höchst wertvolle Sammlung der zerstreut erschienenen Originalabhandlungen *Rankine's*, herausgegeben von *Tait* und *Millar*.

*C. v. Linde*, Theorie der Kälteerzeugungsmaschinen, Verhandl. d. Vereins z. Förderung d. Gewerbfleisses 1875 und 1876.

#### b) Neuere Arbeiten.

*E. G. Kirsch*, Bewegung der Wärme in den Cylinderwandungen der Dampfmaschinen, Leipzig 1886.

*A. Witz*, Traité théorique et pratique des moteurs à gaz e à pétrole, 3. Aufl., Paris 1892—95.

*R. Mollier*, Das Wärmediagramm, Berlin, Simion, 1893.

*R. Diesel*, Theorie und Konstruktion eines rationellen Wärmemotors, Berlin, Springer, 1893.

*A. Slaby*, Calorimetrische Untersuchungen über den Kreisprozess der Gasmaschine, Berlin 1894.

*J. Boulvin*, Le diagramme entropique et ses applications, Paris, Dunod, 1897.

*C. v. Linde*, Artikel „Kälteerzeugung“ in *Lueger's Lexikon der gesamten Technik*, Stuttgart 1895—99.

*E. Hausbrand*, Verdampfen, Kondensieren und Kühlen, Berlin 1899.

*A. Witz*, Les progrès de la théorie des machines thermiques, Rapports Congrès intern. de Physique, Paris 1900, tome 3, p. 296.

*H. Lorenz*, Neuere Kühlmaschinen, 3. Aufl. München, Oldenbourg, 1901.

*R. Schöttler*, Die Gasmashine, 4. Aufl. Braunschweig, Góritz, 1902.

\**A. Stodola*, Die Dampfturbinen, Berlin, Springer, 1. Aufl. 1903, 3. Aufl. 1905.

*R. Mollier*, Kapitel „Wärmelehre“ in dem Taschenbuch des Ingenieurs, herausgegeben vom Verein Hütte, 19. Aufl. 1904.

\**R. Pröll*, Artikel „Dampfturbinen“ in *Lueger's Lexikon der gesamten Technik*, Stuttgart 1905.

#### a) Technische Thermodynamik im engeren Sinne. Von M. Schröter.

**Vorbemerkung.** Die technische Thermodynamik, wie sie hier verstanden wird, umfasst die Anwendung der Sätze und Methoden der allgemeinen Thermodynamik auf technische Prozesse mit ausdrücklicher Ausschliessung des Gebietes der Thermochemie, aber einschliesslich der Verbrennungsmotoren. Die stetige Entwicklung der Technik bringt es mit sich, dass von einer festen Abgrenzung der technischen Thermodynamik nicht die Rede sein kann; es war deshalb geboten, im folgenden eine *Auswahl* zu treffen unter besonderer Berücksichtigung der für die Encyklopädie in ihren angewandten Teilen geltenden Grundsätze sowie des verfügbaren Raumes. Die dem Techniker unentbehrliche graphische Darstellung ist als für den Mathematiker besonders instruktiv ausführlich behandelt, da sie ausser der damit erreichten Anschaulichkeit und Durchsichtigkeit des Verfahrens in den meisten Fällen dem Genauigkeitsbedürfniss der Praxis vollständig genügt.

Die Bezeichnungsweise der technischen Thermodynamik ist leider

so wenig wie die der allgemeinen Wärmetheorie bis heute eine einheitliche, so dringend dies auch zu wünschen wäre; im Interesse der Leser der Encyklopädie ist im folgenden möglichst enger Anschluss an die im Artikel V 3 (*Bryan*) benutzte Bezeichnungsweise gesucht, wie aus der folgenden Übersicht hervorgeht. Bezüglich der Masseneinheiten sei im allgemeinen bemerkt, dass in der ganzen Technik (wie auch in den folgenden Ausführungen) das Kilogramm als Kraft- (oder Gewichts-) Einheit, nicht als Masseneinheit angesehen wird. Unter „spezifischem Volumen“, „spezifischer Wärme“ sind hier das Volumen der Gewichtseinheit, bzw. die der Gewichtseinheit zuzuführende Wärme verstanden. Da man aber denselben Körper (1 Liter Wasser) zur Definition der Krafteinheit im technischen und der Masseneinheit im physikalischen System benutzt, so hat dieser Unterschied der Masseneinheiten keinen Einfluss auf die Zahlenwerte (wenn man von der kleinen Veränderlichkeit von  $g$  mit der Breite absieht und beim Übergang von kg zum gr den Faktor  $\frac{1}{1000}$  hinzufügt). Ferner sei bemerkt, dass Wärmemengen hier nicht wie in Artikel 3 in Arbeitseinheiten, sondern in der Wärmeeinheit (W. E.) der grossen Kalorie gemessen werden, so dass in vielen Formeln jenes Artikels jetzt der Faktor  $A$  (reziproker Wert des Wärmeäquivalentes) beizufügen ist.

Die Gleichungen jenes Artikels werden im folgenden in [ ] zitiert werden, während wir auf die Gleichungen des vorliegenden Artikels durch ( ) hinweisen.

### Bezeichnungen.

#### a) Allgemeine.

Benennung	Zeichen im folgenden verwendet	in der Technik gebräuch- lich	Mass- einheiten	Formeln	Gleichwertige Benennungen
Volumen . . . . .	$V$	$V$	cbm	—	
Gewicht des Arbeits- stoffes . . . . .	$G$	$G$	kg		
Spezifisches Volumen	$v$	$v$	cbm/kg	$v = \frac{V}{G}$	Volumen der Ge- wichtseinheit
Spezifischer Druck .	$p$	$p$	kg/qcm neue (techn.) Atmosphäre		Spannung, Kraft pro Flächeneinheit
Temperatur . . . . .	$t$	$t$	° Celsius		
Absolute Temperatur	$T$	$T$	° Celsius	$T = 273 + t$	
Von aussen zuge- führte Wärmemenge	$Q$	$Q$	kg-Kalorie = W. E.		

Benennung	Zeichen		Mass-einheiten	Formeln	Gleichwertige Benennungen
	im folgenden verwendet	in der Technik gebräuchlich			
Dasselbe pro Gewichtseinheit . . .	$q$	$Q$	kg-Kalorie = W. E.		
Gesamte innere Arbeit . . . . .	$U$	—	„		Innere Energie, Energie
Innere Arbeit für die Gewichtseinheit . .	$u$	$U$	W. E./kg	$u = \frac{U}{G}$	
Aussere Arbeit . .	$W$	$L$	m kg		
Aussere Arbeit für die Gewichtseinheit	$w$		m		Arbeit der äusseren Kräfte
Mechanisches Wärmeäquivalent . . .	$1/A$	$1/A$	W. E./m kg	$A = \frac{1}{428}$	
Entropie . . . . .	$S$	$P$	Entropie-einheiten	$S = \int \frac{dQ}{T}$	Wärmegewicht
„ für die Gewichtseinheit . . .	$s$	—	Ent.-Einh./kg	$s = \frac{S}{G}$	
Erzeugungswärme bei konst. Druck .	$J$	—	W. E.		
Spezifische Erzeugungswärme bei konst. Druck . . .	$i$	—	W. E./kg	$i = \frac{J}{G}$	{ Gesamtwärme; Thermodynamisches Potential bei gegeb. Entropie und Druck ( $\xi$ , in Artikel 3, § nach J. W. Gibbs)
Spezifische Wärme bei einer beliebigen Zustandsänderung .	$\gamma$	$c$	„	$\gamma = \frac{dq}{dT}$	
Spezifische Wärme bei konst. Volumen	$\gamma_v$	$c_v$	„	$\gamma_v = \left(\frac{dq}{dT}\right)_v$	
Spezifische Wärme bei konst. Druck .	$\gamma_p$	$c_p$	„	$\gamma_p = \left(\frac{dq}{dT}\right)_p$	
Verhältnis der spezifischen Wärmen	$\kappa$	$k$	unbenannt	$\kappa = \frac{\gamma_p}{\gamma_v}$	
Gaskonstante für die Gewichtseinheit . .	$B$	$B, R$		$pv = BT$	
Absolute Gaskonstante (für das Kilo gramm-Molekül $\mu$ )	$R$	—		$pv\mu = RT$	

## b) Für gesättigte Dämpfe.

Spezifisches Volumen der Flüssigkeit beim Druck $p$	$v''$	$\sigma$	cbm/kg	
---	-------	----------	--------	--

Benennung	Zeichen im folgenden verwendet	in der Technik ge- bräuch- lich	Mass- einheiten	Formeln	Gleichwertige Benennungen
Spezifisches Volumen des trocken gesättigten Dampfes beim Druck $p$ . Volumzunahme von 1 kg bei der Verdampfung . . . . .	$v'$	$s$	cbm/kg		
Flüssigkeitswärme pro 1 kg bei konstantem Druck . . . . .	$v' - v''$	$u$	cbm/kg		
Aussere Verdampfungswärme pro 1 kg. . . . .	$q_p$	$q$	W. E./kg	$q_p = \int_0^t \gamma_p dt$	Wärmemenge zur Erhöhung der Temperatur von 1 kg Flüssigkeit unter dem konst. Druck $p$ v. $0^\circ$ auf die Sättigungs-temperatur $t^\circ$
Innere Verdampfungswärme pro 1 kg. . . . .	$\lambda_i$	$\varrho$	W. E./kg		
Latente Wärme der Verdampfung pro 1 kg bei konst. Druck . . . . .	$\lambda$	$r$	W. E./kg	$\lambda = \lambda_i + Ap(v' - v'')$	Verdampfungswärme beim Druck $p$ zur Verwandlung von 1 kg Flüssigkeit von $t^\circ$ in gesättigten Dampf von $t^\circ$
Spezifische Wärme der Flüssigkeit . . . . .	$\gamma''$	$c$	W. E./kg		
Spezifische Wärme des Dampfes . . . . .	$\gamma'$	$h$	W. E./kg		
Entropie der Flüssigkeit pro 1 kg . . . . .	$s''$	$\tau$	Entropie-einheiten	$s'' = \int_0^t \frac{dq}{T}$	
Entropie des gesättigten Dampfes pro 1 kg. . . . .	$s'$	$\tau + \frac{r}{T}$	Entropie-einheiten unbenannt	$s' = s'' + \frac{\lambda}{T}$	Verhältnis des in 1 kg Mischung von Dampf und Flüssigkeit enthaltenen Dampfge wichts zum Totalgewicht
Spezifische Dampfmenge . . . . .	$x$				

## I. Die Grundlagen der technischen Thermodynamik.

**1. Historische Übersicht.** Die technische Thermodynamik umfasst die Anwendung der Sätze der allgemeinen Thermodynamik auf technische Probleme; während es für die Darstellung ganz gerechtfertigt ist, die allgemeine Wärmelehre vorauszuschicken und die technische Wärmelehre nachfolgen zu lassen, ist die geschichtliche Entwicklung nicht etwa in der Weise vor sich gegangen, dass der abgeschlossenen Arbeit der theoretischen Forscher die Anwendung auf technische Probleme seitens der praktischen Ingenieure nachgefolgt wäre. Vielfach hat das Umgekehrte stattgefunden, indem die Praxis in der Ausführung thermodynamischer Arbeitsprozesse durch Maschinen um ein beträchtliches der wissenschaftlichen Forschung vorausgeileit ist, und es kann an vielen Stellen nachgewiesen werden, dass mindestens ebensoviele wissenschaftliche Ergebnisse der Anregung von Seiten der Praxis zu verdanken sind als umgekehrt.

Jedenfalls ist die Geschichte der technischen Thermodynamik streng genommen ganz unzertrennlich von der Geschichte der thermodynamischen Technik und es kann daher die Aufgabe der folgenden Skizze nur die sein, einige Hauptpunkte und Richtungslinien der Entwicklung der technischen Thermodynamik an Hand der Arbeiten ihrer hervorragendsten Förderer herauszuheben.

Als erster derselben hat *James Watt* zu gelten, dessen hauptsächlicher Beitrag zur technischen Thermodynamik — die Erforschung des Verdampfungsprozesses durch Bestimmung der Verdampfungswärme bei verschiedenen Pressungen — ein typisches Beispiel dafür ist, wie durch praktisch-technische Probleme der Anstoß zur Beantwortung wissenschaftlicher Fragen gegeben wird. Im Anfang reichte die geistige Kraft eines einzelnen zur Lösung aus, später trat naturgemäß eine Differenzierung ein und schon die beiden nächsten Marksteine auf dem Weg der technischen Thermodynamik röhren von Männern her, welche nicht in erster Linie ausübende Ingenieure waren; es sind dies *Carnot's „Réflexions sur la puissance motrice du feu“* (1824) und *Clapeyron's Abhandlung „Sur la puissance motrice de la chaleur“* (1834) — beides grundlegende Werke, das erstere durch die der Zeit vorauselende Darlegung des inneren Wesens der Wärmekraftmaschinen (freilich noch ohne den ersten Hauptsatz) und durch die Klarstellung der Bedingungen für beste ökonomische Wirkung; das letztere durch seine mathematisch-graphische Formulierung der Grundbegriffe, die für alle späteren Behandlungsweisen des Gegenstandes massgebend geblieben ist.

Beide Werke wurden vollständig ignoriert und vergessen; sie waren dem Bedürfnis und Verständnis ihrer Zeit weit vorangeeilt und mussten Jahrzehnte später wieder neu entdeckt werden. Zunächst war die von *Watt* mit unzulänglichen Hilfsmitteln begonnene Arbeit fortzusetzen, die Natur musste befragt werden, um eine sichere Grundlage für die Theorie zu gewinnen — diese klaffende Lücke ausgefüllt und damit die Befruchtung der thermodynamischen Technik durch die Wissenschaft ermöglicht zu haben, ist das Verdienst *Regnault's*, der im Jahr 1847 den ersten Band seiner „*Relations des expériences etc.*“ erscheinen liess, dem 1862 der zweite und 1870 der dritte folgte; dass diese unschätzbareren Experimentaluntersuchungen auf Veranlassung und auf Kosten der französischen Regierung unternommen wurden, bildet für alle Zeiten einen Ruhmestitel derselben.

Fast gleichzeitig traten nach der Veröffentlichung des ersten Bandes der „*Relations*“ in England, Deutschland und Frankreich die Männer auf, welche man als Begründer der technischen Thermodynamik von heute mit Recht feiert: der Schotte *J. W. Macquorn Rankine* (1820—72), Professor für Mechanik und Ingenieurwissenschaft an der Universität Glasgow; *Gustav Zeuner* (geb. 1828 zu Döbeln in Sachsen), damals Professor für theoretische Maschinenlehre am Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich und der Elsässer *Gustave Adolphe Hirn* (1815—89), Fabrikbesitzer in Logelbach im Elsass, welchen trotz seines deutschen Namens die Franzosen als den ihrigen betrachten dürfen.

1859 erschien nach vielen vorausgegangenen technisch-thermodynamischen Abhandlungen die erste Auflage von *Rankine's „Manual of the Steam Engine and other Prime Movers“*, in dessen Vorrede der Verfasser mit berechtigtem Selbstgefühl sagen durfte:

„The principles of thermodynamics or the Science of the mechanical action of heat are explained in the third chapter of the third part more fully than would have been necessary but for the fact, that this is the first systematic treatise on that science, which has ever appeared, the only previous sources of information regarding it being detached memoirs in the transactions of learned Societies and in scientific journals.“ 1860 trat *Zeuner* mit den „*Grundzügen der mechanischen Wärmetheorie*“ an die Öffentlichkeit und 1862 erschien die erste Auflage von *Hirn's „Exposition analytique et expérimentale de la théorie mécanique de la chaleur“*.

Ohne an dieser Stelle in Einzelheiten eintreten zu können, mag nur zu kurzer Charakteristik angeführt werden, dass *Rankine's* Arbeiten auf thermodynamischem Gebiet sich durch eine überquellende Fülle

originaler Gedanken auszeichnen, die in der knappsten und manchmal schwer verständlicher Sprache zusammengedrängt sind; er geht ohne grossen mathematischen Apparat, aber vielfach eigenartige graphische Darstellungen benützend, auf sein Ziel los, eine auf den ersten und zweiten Hauptsatz aufgebaute rationelle Theorie der Wärmekraftmaschinen zu geben, zu deren praktischer Anwendung er die *Regnault*-schen Versuchswerte zu Tabellen verarbeitet. *Zeuner* entwickelt in eleganter, mathematisch ausgefeilter Form die beiden Hauptsätze und geht dann besonders auf die Eigenschaften des Wasserdampfes ein; seine auf *Regnault's* Versuchen beruhenden, praktisch angeordneten Dampftabellen sind heute jedem Maschineningenieur geläufig. In der ersten Auflage verfolgt *Zeuner* vor allem den Zweck, den Technikern eine neue Wissenschaft zu vermitteln, wobei gleichfalls eine Menge originaler Darstellungsweisen in Formeln und Diagrammen das Verständnis wesentlich erleichtern. Im Gegensatz zu beiden und gleichzeitig beide ergänzend beruht *Hirn's* Werk hauptsächlich auf experimenteller Grundlage; *Hirn* ist ein Meister des technisch-wissenschaftlichen Versuches nicht nur in Bezug auf Durchführung, sondern auch in der Diskussion und Kritik. Dass heute die technische Thermodynamik wesentlich experimenteller Natur geworden ist, ist vornehmlich auf die Anregung zurückzuführen, welche *Hirn* durch seine von der sogenannten „elsässischen Schule“<sup>1)</sup> weiter geführten Studien auf dem Gebiet der von ihm sogenannten „praktischen Theorie“ der Dampfmaschine gegeben hat.

Neben jene grundlegenden Werke, von welchen in erster Linie das *Zeuner'sche* Buch in seinen späteren Auflagen durch fortwährende Erweiterung den so ausserordentlich vervielfältigten Fortschritten der Technik gerecht wird, stellt sich die Bearbeitung der Wärmetheorie im ersten Band (1875) des *Grashof'schen* gross angelegten Werkes „Theoretische Maschinenlehre“ als eine Zusammenfassung des damaligen gesicherten Bestandes der Thermodynamik in ihrer Anwendung auf das Verhalten von Gasen und Dämpfen, während erst im dritten Band desselben Werkes (1890) die Wärmekraftmaschinen behandelt werden. *Grashof* geb. 1826 in Düsseldorf, gest. 1893 in Karlsruhe. Abgesehen von originalen Beiträgen liegt die Besonderheit des *Grashof'schen* Werkes in der durchdringenden Schärfe der Kritik, mit welcher die Genauigkeitsgrenzen und die Zulässigkeit der Annahmen diskutiert werden und der Kern eines Problems blosgelegt wird; weder

---

1) Vgl. die Gedächtnisrede von *A. Slaby* auf *Hirn*, Verh. des Ver. z. Beförderung des Gewerbefleisses 69 (1890), p. 236 = Calorimetrische Untersuchungen, p. 235.

die englische noch die französische Litteratur der neueren Zeit haben dem *Grashof'schen* Werke ein gleich umfassendes an die Seite zu stellen.

Aus der gleichen Zeit (1875) stammt die Abhandlung von *C. Linde* „Theorie der Kälteerzeugung“ in den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbefleisses in Preussen; die von dem Verfasser für den günstigsten Arbeitsprozess der Kompressions-Kältemaschinen aus der Umkehrung des *Carnot'schen* Prozesses der Dampfmaschine abgeleiteten Grundsätze werden durch den vollkommenen Erfolg der danach konstruierten Ammoniak-Kompressionsmaschine bestätigt; auf keinem Gebiet der praktischen Anwendung ist der Einfluss der theoretischen Thermodynamik so unmittelbar nachgewiesen wie bei der Kältetechnik.

Die Entwicklung der technischen Thermodynamik war durch die oben genannten klassischen Werke ihrer Begründer vorgezeichnet und so begann etwa seit 1875 eine emsige Einzelarbeit auf ihren verschiedenen Gebieten, hauptsächlich in experimenteller Richtung, welche auch heute noch nicht als abgeschlossen gelten kann, wenn schon in den letzten Jahren wieder versucht wird, das grosse Material zusammenfassend zu verarbeiten wie in der „Technischen Wärmelehre“ von *H. Lorenz* und dem „Grundriss der Wärmelehre“ von *Weyrauch*. Natürlich beteiligen sich alle Kulturnationen an dieser Arbeit; hier können nur die allgemeinen Arbeitsrichtungen angedeutet werden; Einzelheiten würden zu weit führen.

Die schon von *Rankine* und *Clausius*, namentlich aber von *Zeuner* besonders klar formulierten Forderungen für den Idealprozess der Dampfmaschine liessen die Grenzen, welche der zweite Hauptsatz ihrer Ökonomie steckt, erkennen — es galt nun, innerhalb derselben wenigstens nach Möglichkeit den störenden Einflüssen zu begegnen; den Weg dazu hatte *Hirn* gebahnt, indem er die Wirkung der Cylinderwandungen nachwies und durch die Überhitzung des Dampfes zu bekämpfen suchte. Damit war ein freilich wieder lange Zeit unbeachtet bleibender Anstoß zur Erforschung der Eigenschaften des überhitzten Dampfes gegeben, dessen Zustandsgleichung und spezifische Wärme von praktischem Interesse wurden. Die Gewinnung umfassender Versuchsmateriale nach dieser Richtung beschäftigt gegenwärtig eine Anzahl von Forschern, ohne endgültig abgeschlossen zu sein. Nachdem die Praxis festgestellt hatte, dass die Überhitzung nicht über gewisse Grenzen hinaus getrieben werden darf, richtete man auf Grund der Lehren der Thermodynamik sein Augenmerk auf die untere Temperaturgrenze, welche durch die Hinzufügung einer zweiten, mit  $\text{SO}_2$  (oder  $\text{NH}_3$ ) arbeitenden Dampfmaschine (Abwärmemaschine) auf das

niedrigst-mögliche Mass reduziert werden kann. Ja es fehlte nicht an Vorschlägen, auch die obere Temperaturgrenze durch Hinzunahme einer dritten, in dieser Beziehung günstigeren Flüssigkeit noch hinauszurücken; eine gründliche Untersuchung der Frage bietet die Arbeit von *Schreber*, Theorie der Mehrstoff-Dampfmaschinen.

Einen weiteren Anstoss zu wissenschaftlichen Untersuchungen verdankt die technische Thermodynamik der Dampfturbine, durch welche das alte Problem der Ausströmung von Dämpfen in den Vordergrund des Interesses getreten ist; die Grundlagen dafür waren ja auch schon in *Zeuner's* Werk enthalten, sie bedurften aber der Erweiterung und Vertiefung namentlich durch experimentelle Untersuchung; die bemerkenswertesten experimentellen Beiträge hierzu finden sich in den Arbeiten von *Fliegner*, *Stodola*, *Lewicky* und *Büchner*, um nur die wichtigere deutsche Litteratur zu nennen. Näheres hierüber in der Abteilung b) dieses Artikels.

Durch die rasche Entwicklung der Verbrennungsmotoren ist die technische Thermodynamik mehrfach vor neue Aufgaben gestellt worden; gelegentlich des Auftretens des Dieselmotors ergab sich die Notwendigkeit, die Frage nach dem Idealprozess dieser Maschinen zu beantworten, woran sich besonders *Lorenz* und *E. Meyer* beteiligt haben; es war die Veränderlichkeit der spezifischen Wärme der Verbrennungsprodukte mit Temperatur und Druck zu untersuchen (*Mallard-Lechatelier*, *Langen* u. a.), eine Arbeit, die noch nicht zu vollem Abschluss gelangt ist. Namentlich aber erwies es sich als notwendig, Sätze der Thermochemie mit heranzuziehen, worauf schon 1898 von *Stodola* in einer Abhandlung über die Kreisprozesse der Gasmaschinen hingewiesen worden war. Doch sind nach dieser Richtung erst Anfänge zu verzeichnen (*Lorenz*, Technische Wärmelehre).

Ein hervorragendes Beispiel der Verwertung wissenschaftlicher Forschung zu praktischen Zwecken röhrt abermals von *Linde* her, dessen Methode der Luftverflüssigung, auf dem unscheinbaren Drosselungsversuch von *Thomson* und *Joule* aufgebaut, sich nicht nur zu technischen, sondern namentlich auch zu wissenschaftlichen Zwecken als ausserordentlich fruchtbar erwiesen hat.

Aus den obigen, ganz kurzen Andeutungen geht wohl zur Genüge hervor, dass die technische Thermodynamik keineswegs eine abgeschlossene Wissenschaft ist, vielmehr fortwährend ihre Grenzen erweitert, alte Gebiete abstösst und vor allem danach strebt und streben muss, der rastlos schaffenden Technik feste, wissenschaftlich begründete Richtungslinien zu geben und das kostspielige, zeitraubende

empirische Tasten immer mehr durch rationelle Vorausbestimmungen zu ersetzen.

**2. Die allgemeinen Gleichungen der Thermodynamik.** In der Anwendung der allgemeinen Gleichungen der Thermodynamik auf spezielle Probleme ist die Technik darauf angewiesen, dass die experimentelle Physik ihr die unentbehrlichen Daten bezüglich der Konstanten für die in Betracht kommenden Körper liefert. Insofern kann man sagen, dass die monumentale Arbeit *Regnault's*<sup>2)</sup> die Grundlage der technischen Thermodynamik bildet. Auf der anderen Seite aber verdankt die allgemeine Thermodynamik der Technik ganz wesentliche Anregung und Förderung. Im Auge zu behalten ist dabei stets, dass das Genauigkeitsbedürfnis der Technik in manchen Fällen durch gröbere Annäherung befriedigt wird als das der Physik.

Im folgenden sind die allgemeinen Gleichungen der Thermodynamik in der Form zusammengestellt, die in der Technik gebräuchlich ist<sup>3)</sup> und die, sofern sie von der in der Physik üblichen Formulierung abweicht, hauptsächlich durch die Arbeiten *Zeuner's* begründet ist.

1) Zustandsgleichung eines Körpers (genauer gesagt: eines einfachen thermodynamischen Systems, s. Art. V 3, Nr. 3)

$$f(p, v, t) = 0.$$

2) Gleichung der inneren Arbeit pro kg

$$u = F(p, v) = \varphi(p, t) = \psi(v, t).$$

3) Wärmegleichung (erster Hauptsatz), auf 1 kg bezogen,

$$dq = du + Apdv.$$

4) Andere Form der Wärmegleichung mit Einführung der Entropie (zweiter Hauptsatz)

$$dq = Tds = du + Apdv.$$

5) Dritte Form der Wärmegleichung mit Einführung der Erzeugungswärme bei konstantem Druck, *i*:

$$dq = Tds = di - Avdp$$

$$\text{mit } i = u + Apv.$$

Die Einführung der Grösse *i*, welche nichts anderes ist als das thermodynamische Potential  $\mathfrak{F}$ , (Art. 3, Nr. 16), in die technische Thermodynamik verdankt man *Mollier*<sup>3)</sup>; von den übrigen thermo-

2) *V. Regnault*, Relation des expériences etc. etc. Paris 1847—70, 3 Bde.

3) Nach der vorzüglichen knappen Darstellung *R. Mollier's* in dem Abschnitt III des Kapitels über die Wärme in der 18. Auflage der „Hütte“, Berlin 1903. Wegen der Einführung von *i* vgl. p. 284.

dynamischen Potentialen, namentlich dem in der Physik und physikalischen Chemie so überaus fruchtbaren  $\mathfrak{F}_v = u - Ts$  („freie Energie“ nach Helmholtz), hat die Technik bislang noch keinen Gebrauch gemacht.

Aus den Gleichungen unter 3, 4 und 5 sowie aus den Betrachtungen Nr. 18 und 19 des Art. 3 folgen sodann die Beziehungen:

$$6) \quad \gamma_v = \left( \frac{dq}{dT} \right)_v = \left( \frac{dq}{dt} \right)_v = T \left( \frac{ds}{dt} \right)_v .$$

$$7) \quad \gamma_p = \left( \frac{dq}{dT} \right)_p = \left( \frac{dq}{dt} \right)_p = T \left( \frac{ds}{dt} \right)_p .$$

$$8) \quad \gamma_p - \gamma_v = A T \cdot \left( \frac{dv}{dt} \right)_p \cdot \left( \frac{dp}{dt} \right)_v \cdots [71] \text{ und } [95].$$

$$9) \quad ds = A \left( \frac{dp}{dt} \right)_v dv + \gamma_v \frac{dT}{T} \cdots [95]; = - A \left( \frac{dv}{dt} \right)_p dp + \gamma_p \frac{dT}{T} \cdots [96].$$

$$10) \quad A \left( \frac{dp}{dt} \right)_v = \left( \frac{ds}{dv} \right)_t \cdots [95]; \quad - A \left( \frac{dv}{dt} \right)_p = \left( \frac{ds}{dp} \right)_t \cdots [96].$$

$$11) \quad \left( \frac{du}{ds} \right)_v = T; \quad \left( \frac{du}{dv} \right)_s = - Ap; \quad \left( \frac{du}{dt} \right)_v = \gamma_v; \\ \left( \frac{du}{dv} \right)_s = AT \left( \frac{dp}{dt} \right)_v - Ap \cdots [95].$$

$$12) \quad \left( \frac{di}{ds} \right)_p = T, \quad \left( \frac{di}{dp} \right)_s = Av; \quad \left( \frac{di}{dt} \right)_p = \gamma_p; \\ \left( \frac{di}{dp} \right)_s = - AT \left( \frac{dv}{dt} \right)_p + Av \cdots [96]$$

$$13) \quad \left( \frac{d\gamma_v}{dv} \right)_t = AT \left( \frac{d^2 p}{dt^2} \right)_v \cdots [92]; \quad \left( \frac{d\gamma_p}{dp} \right)_t = - AT \left( \frac{d^2 v}{dt^2} \right)_p \cdots [93].$$

**3. Graphische Darstellungen.** Die technische Thermodynamik macht in ausgedehntestem Masse Gebrauch von graphischen Darstellungen, für welche meist ebene, rechtwinklige Koordinaten benutzt werden und zwar

im Spannungs- oder Arbeitsdiagramm  $v$  als Absc.,  $p$  als Ordinate,  
„ Entropie- „ Wärmediagramm  $s$  „ „  $T$  „ „  
„ Diagramm der Erzeugungswärme<sup>4)</sup>  $s$  „ „  $i$  „ „

Bemerkenswerte Beziehungen bestehen zwischen dem Arbeits- und Wärmediagramm; einer Zustandsänderung 1—2 im erstenen (Fig. 1) entspricht eindeutig im Wärmediagramm eine Kurve 1'—2' (Fig. 2); Zeuner nennt daher letztere die Abbildung der erstenen. Der Zusammenhang ist dadurch gegeben, dass aus der Zustandsgleichung 1) für jeden Punkt der Kurve 1—2 die Temperatur be-

4) Nach Mollier a. a. O. (Anm. 2) S. 285.

stimmt ist und dass daher aus der Verbindung der Wärmegleichung mit der Gleichung der inneren Arbeit für jeden Punkt in Fig. 1 die Entropie berechnet werden kann:

$$\cdot s = \int \frac{dq}{T} + \text{const.},$$

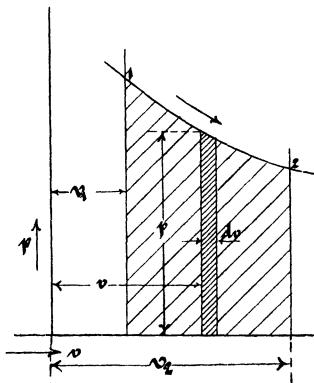


Fig. 1.

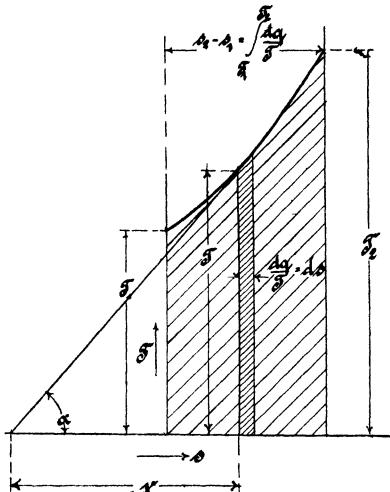


Fig. 2.

wobei die Konstante wegfällt, wenn man jedesmal den Nullpunkt von dem aus  $s$  gerechnet wird, geeignet wählt. Das Flächenelement in Fig. 1 stellt das Differential der äusseren Arbeit für die Gewichtseinheit dar, indem

$$pdv = dw; \quad \int pdv = w,$$

das Flächenelement der Fig. 2 dagegen entspricht dem zugeführten Wärmeelement, da ja:

$$Tds = T \frac{dq}{T} = dq; \quad \int T \frac{dq}{T} = q = A(u_2 - u_1) + Aw,$$

mithin stellt die Fläche zwischen der Abscissenaxe, den Endordinaten und der Kurve in Fig. 2 die gesamte von der Gewichtseinheit aufgenommene (oder abgegebene) Wärmemenge dar; das Vorzeichen wird so festgesetzt, dass ein Anwachsen der Entropie, also Wärmezufuhr von aussen, der Bewegung von links nach rechts entspricht.

Ausserdem besteht noch die Beziehung, dass in einem beliebigen Punkt des Wärmediagrammes die Subtangente gleich der spezifischen Wärme  $\gamma$  ist:

$$\gamma = \frac{dq}{dT} = \frac{Tds}{dT} = \frac{T}{\operatorname{tg} \alpha}.$$

Die Adiabaten und Isothermen erscheinen im Wärmediagramm als vertikale bzw. horizontale Gerade; wenn, wie dies bei technischen Anwendungen sehr häufig vorkommt, die Wärmezufuhr der Temperaturänderung proportional ist, hat man:

$$dq = \lambda \cdot dT$$

$$s = \int \frac{dq}{T} = \lambda \log T + \text{const.} *)$$

Über andere Darstellungsweisen, von welchen unser Wärmediagramm ein spezieller Fall ist, s. *Mollier*<sup>5)</sup>.

Wegen der räumlichen Darstellung, bei welcher man z. B.  $p$ ,  $v$ ,  $T$  als Koordinaten wählen kann, verweisen wir auf den Artikel von *Kamerlingh-Onnes*; die Technik benutzt fast ausschliesslich ebene Darstellungen.

**4. Vollkommene Gase** (vgl. auch V 3, Art. *Bryan*, Nr. 22). Obwohl die Technik es war, welche die Mittel liefert hat, um den früheren Begriff des permanenten Gases als unhaltbar nachzuweisen, indem heute alle Gase als mehr oder weniger weit von ihrem Sättigungszustand entfernte, überhitzte Dämpfe erkannt sind, so macht doch die technische Thermodynamik von den auf die Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes aufgebauten, das ganze Bereich umfassenden Gleichungen von *van der Waals* u. a. bislang keinen Gebrauch. Das Genauigkeitsbedürfnis der Technik wird vollkommen befriedigt und gleichzeitig dem in technischen Anwendungen stets auftretenden Wunsch nach möglichst einfachen und durchsichtigen Beziehungen Rechnung getragen, wenn in hergebrachter Weise der Unterschied zwischen vollkommenen (permanenten) Gasen und überhitzten Dämpfen in den zu verwendenden Zustandsgleichungen festgehalten wird und für erstere mit dem vollen Bewusstsein der, für technische Zwecke eben belanglosen Ungenauigkeit das Gesetz von *Boyle* und *Gay-Lussac* in der klassischen Form

$$pv = BT$$

zur Anwendung kommt. Hierin ist  $B$  die sogenannte Gaskonstante, bei Mischungen  $B_m = \frac{\Sigma(B_G)}{\Sigma(G)}$ .

Dieselbe ist umgekehrt proportional der Dichte oder dem Molekulargewicht  $\mu$  des Gases<sup>6)</sup>; setzt man also  $B = R/\mu$ , so ist  $R$  eine

\*) „log“ bedeutet hier und im Folgenden stets den natürlichen Logarithmus.

5) *R. Mollier*, Das Wärmediagramm, Berlin, bei Simion 1893.

6) Setzt man für Wasserstoff als Bezugsgas  $B = B_0 = 422,85$  und  $\mu = \mu_0 = 2$ , so ist für ein beliebiges Gas

für alle Gase gemeinsame, universelle Konstante. Die Zustandsgleichung des Gases geht alsdann über in

$$pv\mu = RT,$$

d. h. bezogen auf eine Gewichtsmenge von so viel kg, als das Molekulargewicht angiebt (Kilogramm-Molekül), haben alle Gase eine und dieselbe Zustandsgleichung<sup>7)</sup>.

Benutzt man in (11) die *Boyle-Gay-Lussac'sche* Gleichung als Zustandsgleichung zur Bestimmung des partiellen Differentialquotienten, so folgt für Gase:

$$\left(\frac{du}{dv}\right)_t = AT\left(\frac{dp}{dt}\right)_v - Ap = 0,$$

d. h. die innere Arbeit der vollkommenen Gase ist nur eine Funktion der Temperatur, was für die technischen Rechnungen im allgemeinen als genügend genau angesehen wird<sup>8)</sup>.

Setzt man ferner für vollkommene Gase innerhalb mässiger Temperaturgrenzen  $\gamma_v = \text{const.}$  und  $\gamma_p = \text{const.}$ , so ergeben sich der Reihe nach aus (8), (11) und (12) mit der Abkürzung  $\gamma_p/\gamma_v = \kappa$  die für technische Rechnungen benutzten Beziehungen:

$$\begin{aligned} \gamma_p - \gamma_v &= AB = \gamma_v(\kappa - 1) = \gamma_p \frac{\kappa - 1}{\kappa}, \\ du &= \gamma_v dT = \frac{A}{\kappa - 1} d(pv), \\ di &= \frac{A\kappa}{\kappa - 1} d(pv) = \gamma_p dT, \\ dq &= \gamma_v dT + Ap dv = \gamma_p dT - Av dp \\ &= \frac{A}{\kappa - 1} (vd p + \kappa pd v) \end{aligned}$$

und nach (9)

$$\begin{aligned} s &= \gamma_v \log(pv^\kappa) + \text{const.} = \gamma_v \log p + \gamma_p \log v + \text{const.}, \\ &= \gamma_v \log(Tv^{\kappa-1}) + \text{const.} = \gamma_v \log T + AB \log v + \text{const.}, \\ &= \gamma_p \log \frac{T}{p^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}} + \text{const.} = \gamma_p \log T - AB \log p + \text{const.} \end{aligned}$$

$$\frac{B}{B_0} = \frac{\mu_0}{\mu}; \quad B = \frac{2 \cdot 422,85}{\mu} = \frac{845,7}{\mu},$$

wofür häufig mit praktisch genügender Annäherung gesetzt wird

$$B = \frac{2 \cdot 428}{\mu} \quad \text{oder, mit } A = \frac{1}{428}, \quad AB = \frac{2}{\mu}.$$

7) S. darüber z. B. *A. Stodola*, Z. d. Vereins Deutscher Ingenieure 42 (1898), p. 1045.

8) *W. Thomson* und *Joule* haben aus ihren Drosselungsversuchen mit Luft eine genauere Beziehung abgeleitet (s. Art. 3, Nr. 23); auf dieselbe hat später *Linde* sein Verfahren zur Verflüssigung der Luft gegründet; vgl. diesen Art. Nr. 22.

**5. Zustandsänderungen der Gase.** Alle technisch in Betracht kommenden Zustandsänderungen permanenter Gase lassen sich auf die Form der sogenannten polytropischen Kurve zurückführen, für welche, unter  $n$  einen beliebigen Exponenten verstanden,

$$pv^n = \text{const.}$$

Zur zeichnerischen Darstellung derselben sind zwei Methoden gebräuchlich. Entweder zieht man bei gegebenem Anfangszustand  $p_1, v_1$  die unter dem Winkel  $\alpha$  gegen die Abscissenaxe geneigte Gerade durch  $O$ , berechnet den Winkel  $\beta$  aus der Gleichung

$$1 + \tan \beta = (1 + \tan \alpha)^n$$

und zieht nun, wie die Fig. 3 zeigt, von den Punkten  $C$  und  $D$  ausgehend abwechselnd Senkrechte und unter  $45^\circ$  geneigte Linien, so

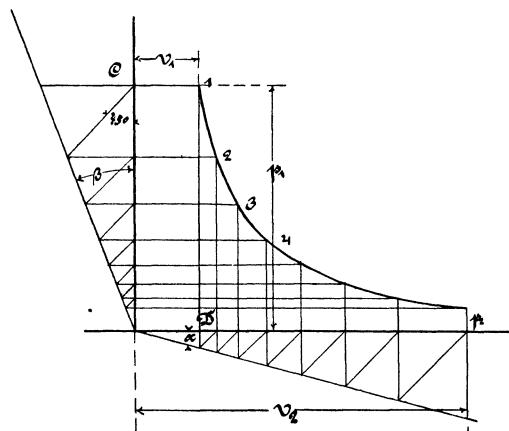


Fig. 3.

sind die Punkte 2, 3, 4 Punkte der Kurve (nach Brauer<sup>9</sup>). Oder man geht davon aus, dass

$$p_1 v_1^n = C, \quad p_2 v_2^n = C, \quad \text{also} \quad \sqrt[n]{p_1 p_2} \cdot (\sqrt[n]{v_1 v_2})^n = C,$$

d. h. das geometrische Mittel je zweier zusammengehöriger Koordinaten liefert einen weiteren Punkt der Kurve, was seinen graphischen Ausdruck in dem Verfahren der Fig. 4 (nach Tolle<sup>10</sup>) findet.

Aus der Gleichung der Polytrope im Verein mit der Gay-Lussacschen Gleichung folgen unmittelbar die Beziehungen

$$T v^{n-1} = \text{const.}, \quad \frac{T}{p^{\frac{n-1}{n}}} = \text{const.},$$

9) E. A. Brauer, Z. d. Vereins Deutscher Ingenieure 29 (1885), p. 433.

10) M. Tolle, Z. d. Vereins Deutscher Ingenieure 38 (1894), p. 1456.

$$\begin{aligned}
 w &= \int_{(1)}^{(2)} p dv = \frac{1}{n-1} (p_1 v_1 - p_2 v_2) = \frac{B}{n-1} (T_1 - T_2), \\
 Aw &= \gamma_v \frac{n-1}{n-1} (T_2 - T_1), \\
 q &= \gamma_v (T_2 - T_1) + Aw = \gamma_v (T_2 - T_1) \left(1 - \frac{n-1}{n-1}\right) \\
 &= \gamma_v \frac{n-n}{n-1} (T_2 - T_1) = \gamma_n (T_2 - T_1), \\
 \gamma_n &= \gamma_v \frac{n-n}{n-1}.
 \end{aligned}$$

Die Beziehung zwischen Temperatur und Volumen  $Tv^{n-1} = \text{const.}$  führt sofort auf die graphische Darstellung des Verlaufes der Temperaturen durch die sogenannte *Charakteristik*, eine polytropische Kurve mit einem um 1 kleineren Exponenten, deren Konstruktion aus Fig. 5 hervorgeht. Man projiziert alle Kurvenpunkte durch Horizontale auf

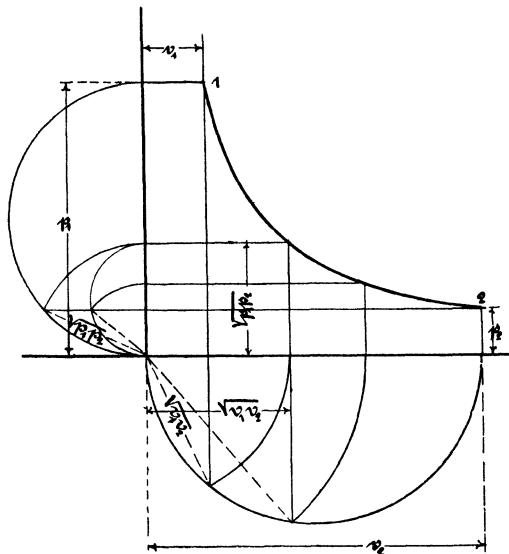
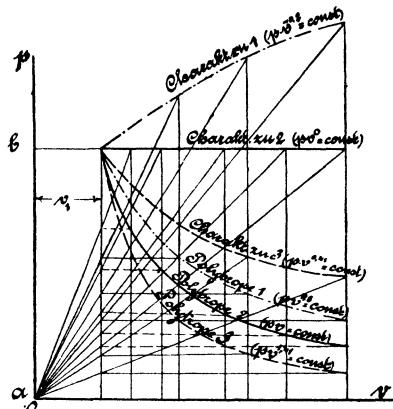


Fig. 4.



besondere Instrumente (Indikatoren) an Maschinen aufgenommen werden, in natura vor und es handelt sich um die Bestimmung des Exponenten  $n$  der als Polytrope vorausgesetzten Kurve. Das Diagramm giebt den thatsächlichen Zusammenhang zwischen dem Gesamtvolumen  $V$  des Arbeitsstoffes und seinem Druck  $p$  an. Man verfährt dabei entweder nach Fig. 6 mit Hilfe des Planimeters; zufolge der Gleichung der

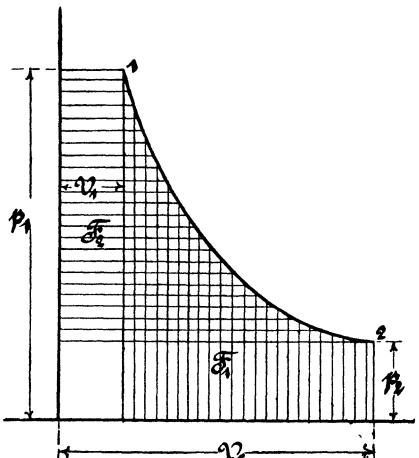


Fig. 6.

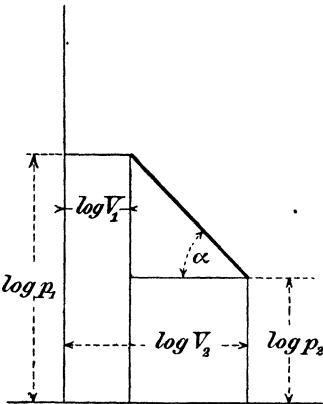


Fig. 7.

Polytrope erhält man für die zwischen der Kurve und den Koordinatenachsen gelegenen Flächen  $F_1$  und  $F_2$ :

$$F_1 = \frac{1}{n-1} (p_1 V_1 - p_2 V_2) \text{ und } F_2 = \frac{n}{n-1} (p_1 V_1 - p_2 V_2), \text{ also } \frac{F_2}{F_1} = n.$$

Oder man trägt in rechtwinkligen Koordinaten nach der Formel

$$n \log V_2 + \log p_2 = n \log V_1 + \log p_1$$

(Fig. 7) als Abscissen die  $\log V$  und als Ordinaten die  $\log p$  auf; im Fall einer Polytrope erhält man eine Gerade, deren Neigungswinkel den Exponenten ergibt, indem  $n = \operatorname{tg} \alpha$ .

Sehr einfach ist die Abbildung der Polytrope im Wärmediagramm, indem

$$s = \int \frac{dq}{T} = \gamma_n \log \frac{T_2}{T_1}$$

wird (Fig. 8). Die Subtangente der Kurve ist nach früherem  $= \gamma_n$ , also constant.

Wenn  $n$  spezielle Werte annimmt, so ergeben sich alle technisch wichtigen besonderen Zustandsänderungen, z. B.

für  $n = \mp \infty$  die Zustandsänd. bei const. Volumen;  $\gamma_n = \gamma_v$ ,  
 $n = 0$  „ „ „ Druck;  $\gamma_n = \gamma_p$ ,  
 $n = 1$  „ „ const. Temperatur (Isotherme),  
 $n = 1,41 = k$ , adiabatische Zustandsänd.  $\gamma_n = 0$ .

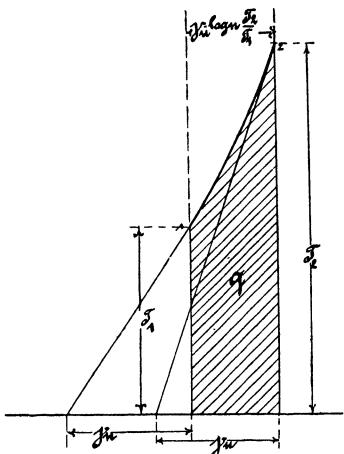


Fig. 8.

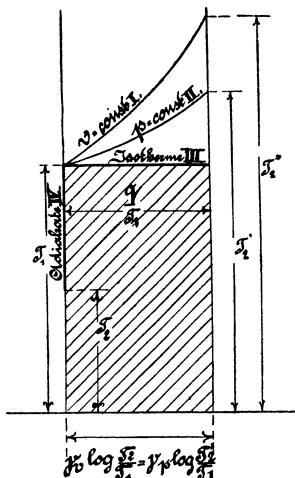


Fig. 9.

Im Wärmediagramm entsprechen diesen vier Fällen die charakteristischen Kurven I—IV (Fig. 9).

**6. Gesättigte Dämpfe** (vgl. auch V 3, Art. *Bryan*, Nr. 23). Da in dem Zustand der Sättigung bei einer verdampfenden oder sich kondensierenden Flüssigkeit sowohl die Temperatur als auch das spezifische Volumen des dampfförmigen wie des flüssigen Teiles erfahrungsgemäss Funktionen des Druckes allein sind, so kommt eine Zustandsgleichung wie für die Gase hier nicht in Frage; die genannten Funktionen des Druckes werden in der technischen Thermodynamik gewöhnlich nicht in analytischer sondern in Tabellenform gegeben und zwar mittelst der nach *Regnault's* Versuchen berechneten *Zeuner-schen* Dampftabellen. Neben dem Druck führt man als zweite unabhängige Veränderliche in der Regel den spezifischen Dampfgehalt  $x$  (Dampfgewicht dividiert durch Gesamtgewicht von Dampf und Flüssigkeit) ein. Man bezeichnet als „nassen Dampf“ ein Gemisch von Dampf und Flüssigkeit in gesättigtem Zustand, für welches das specifische Volumen durch die Beziehung gegeben ist:

$$v = x(v' - v'') + v''$$

mit den Grenzwerten

$$\begin{aligned} v &= v'' \text{ für } x = 0 \quad (\text{Flüssigkeit}), \\ v &= v' \quad , \quad x = 1 \quad (\text{trocken gesättigter Dampf}). \end{aligned}$$

Die Gleichung für die innere Arbeit lautet dann

$$\begin{aligned} du &= dq_p + d(x\lambda_i), \\ u &= q_p + x\lambda_i, \end{aligned}$$

wobei die Konstante dadurch eliminiert wird, dass alle Wärmemengen von 0° C. ab gezählt werden. (Wegen der Bedeutung von  $q_p$ ,  $\lambda_i$ ,  $\lambda$  sowie wegen der Beziehung  $\lambda = \lambda_i + Ap(v' - v'')$  vgl. den Abschnitt „Bezeichnungen“.) Als weitere, den gesättigten Dämpfen eigentümliche Gleichung tritt hinzu die Gleichung von Clapeyron-Clausius:

$$\frac{\lambda}{v' - v''} = AT \frac{dp}{dT} \dots [138]$$

und schliesslich die Wärmegleichung in der allgemeinen Form:

$$dq = dq_p + d(x\lambda_i) + Ap dv;$$

für Wasser im speziellen, die technisch wichtigste Flüssigkeit, kann innerhalb der Grenzen der Anwendung

$$v'' = 0,001 = \text{const.}$$

gesetzt werden, sodass  $dv = d(x(v' - v''))$  wird. Damit ergiebt sich für  $dq$  weiter, wenn man noch  $Ap dv = Ad(pv) - Av dp$  setzt:

$$dq = dq_p + d(x \cdot \lambda_i) + Ad(x \cdot p[v' - v'']) - Ax(v' - v'') dp$$

und mit Benützung der Beziehung  $\lambda = \lambda_i + Ap(v' - v'')$

$$dq = dq_p + d(x\lambda) - Ax(v' - v'') dp.$$

Das letzte Glied lässt sich mit Benützung der Gleichung von Clapeyron-Clausius schreiben:

$$Ax(v' - v'') dp = \frac{x \cdot \lambda}{T} \cdot dT$$

und nach leichter Umformung hieraus:

$$dq = dq_p + T \cdot d\left(\frac{x\lambda}{T}\right),$$

eine Form der Wärmegleichung, die zuerst von Clausius gegeben wurde und sich sehr gut zur Berechnung der Entropie der gesättigten Dämpfe eignet, indem

$$\begin{aligned} \frac{dq}{T} &= ds = \frac{dq_p}{T} + d\left(\frac{x\lambda}{T}\right) \\ s &= \int_{273}^T \frac{dq_p}{T} + \frac{x\lambda}{T} = s'' + x(s' - s'') \dots [140] \end{aligned}$$

wobei  $s''$  die Entropie der Flüssigkeit und  $s'$  diejenige des ganzen kg (Gemisch von Dampf und Flüssigkeit) bezeichnet.

Endlich wird die Erzeugungswärme bei konstantem Druck pro 1 kg des Gemisches:

$$i = q_p + x\lambda.$$

Alle Eigenschaften der gesättigten Dämpfe, welche für die tech-

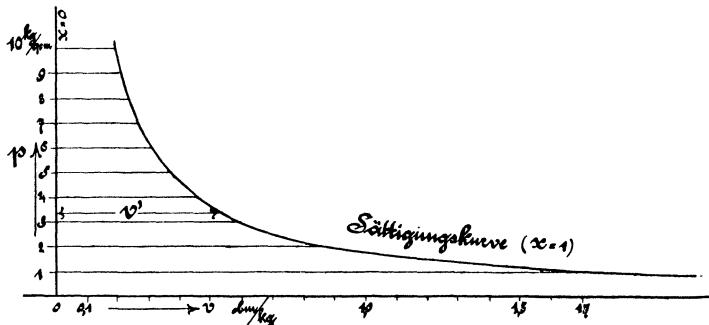


Fig. 10.

nische Thermodynamik in Betracht kommen, lassen sich mit Hilfe einer graphischen Darstellung sowohl im  $pv$ -Diagramm als im  $Ts$ -Diagramm ableiten; charakteristisch für diese Körper sind vor allem

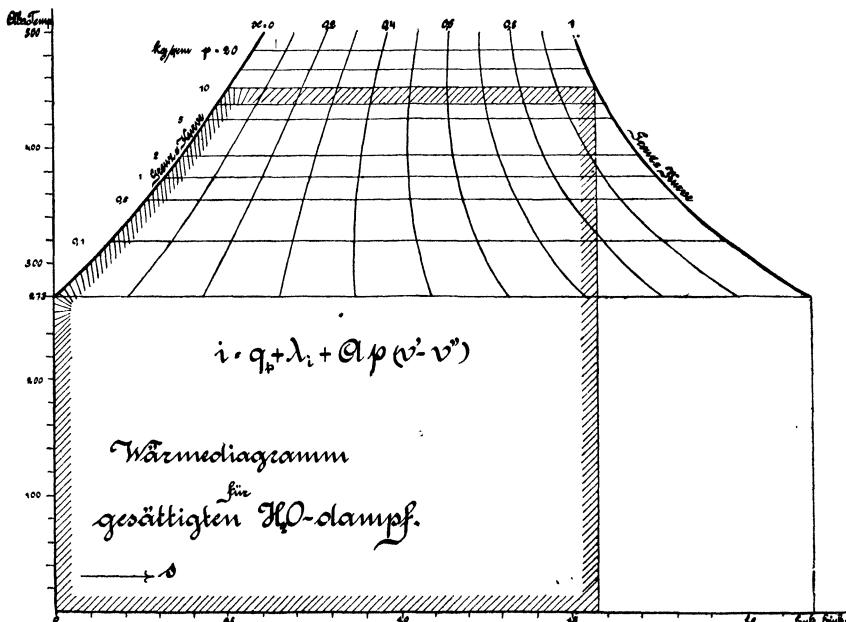


Fig. 11.

in beiden Diagrammen die sogenannten *Grenzkurven* oder *Sättigungskurven*, welche erhalten werden, wenn man einmal für gesättigte Flüssig-

keit ( $x = 0$ ) und sodann für trockenen gesättigten Dampf ( $x = 1$ ) den geometrischen Ort der zusammengehörigen Werte von  $p$  und  $v$  beziehungsweise von  $T$  und  $s$  darstellt — wozu die erwähnten Dampftabellen das erforderliche Zahlenmaterial, die unentbehrliche Grundlage der ganzen technischen Thermodynamik, liefern. Die Fig. 10 und 11 stellen für Wasser die betreffenden Kurven dar; für  $x = 0$  fällt die Grenzkurve in Fig. 10 mit der Ordinatenaxe zusammen, weil  $v''$  bei Wasser innerhalb der für gesättigten Dampf in Betracht kommenden Drücke so klein ist, dass es sich der zeichnerischen Darstellung entzieht; in Fig. 11 ist die Ordinatenaxe so gelegt, dass die Entropie des flüssigen  $H_2O$  bei  $0^\circ C.$  = Null gesetzt ist.

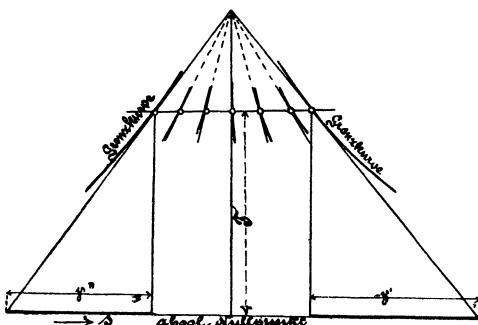


Fig. 12.

Der Inhalt der umränderten Fläche in Fig. 11 stellt in Kalorien die Gesamtwärme  $q_p + \lambda_i + A_p(v' - v'')$  beziehungsweise die Erzeugungswärme  $i$  bei konstantem Druck dar; trägt man den Flächeninhalt als Ordinate  $i$  zu dem betreffenden  $s$  auf, so ergibt sich das dritte, für die technische Thermodynamik der gesättigten Dämpfe charakteristische Diagramm Fig. 13 (nach *Mollier*<sup>11)</sup>). In jedes dieser Diagramme ist ein Netz von Kurven konstanter Druckes eingezeichnet, welche im  $pv$ - und  $Ts$ -Diagramm als horizontale, im  $si$ -Diagramm als geneigte Gerade erscheinen; für letztere wird die Tangente des Neigungswinkels nach Gleichung (12) gleich  $T$ . Ebenso leicht lässt sich in jedes dieser Diagramme ein Netz von Kurven konstanter spezifischer Dampfmenge einzeichnen, da solche immer den horizontalen Abstand der Grenzkurven (im  $si$ -Diagramm die geneigten geraden Strecken konstanter Druckes zwischen den Grenzkurven) in gleichem konstantem Verhältnis  $x$  teilen. Infolge dessen schneiden sich die Tangenten im  $Ts$ -Diagramme (vgl. Fig. 11 oder Fig. 12, welche eine etwas

11) R. Mollier, Neue Diagramme zur technischen Wärmelehre, Z. d. Vereins Deutscher Ingenieure 48 (1904), p. 271.

abgeänderte Wiederholung von Fig. 11 darstellt) an alle Kurven konstanter Dampfmenge für einen bestimmten Druck in einem Punkte, wodurch sofort (als Subtangentialen) die spezifischen Wärmenden auf den Kurven konstanter spezifischer Dampfmenge gegeben sind, da  $\gamma_x = \left(\frac{dq}{dT}\right)_x$ . Man sieht auch, dass beim Durchlaufen aller Werte von  $x$  auf einer Kurve konstanten Druckes (oder konstanter Temperatur) die spezifische Wärme ihr Vorzeichen wechselt, um in dem Fusspunkte des

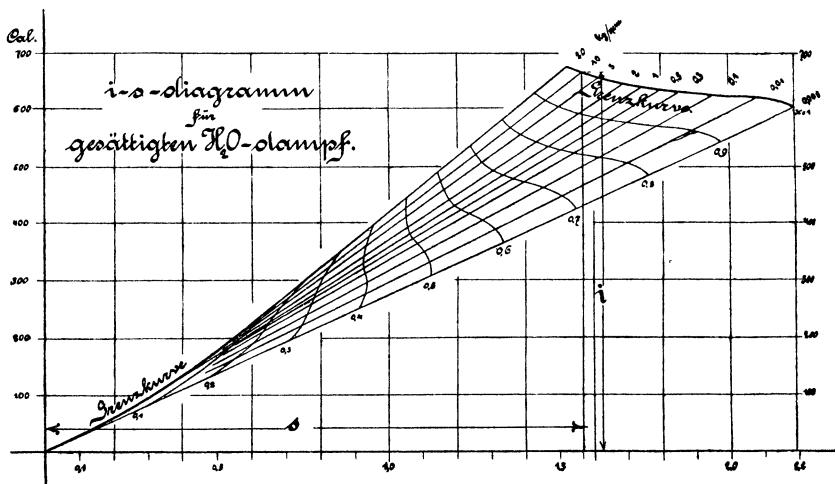


Fig. 13.

Lotes aus dem gemeinsamen Tangentenschnittpunkte zu Null zu werden. Der geometrische Ort dieser Fusspunkte heisst daher die Nullkurve. Man erkennt ferner aus dem Diagramm Fig. 12 ohne weiteres, dass bei Wasser  $\gamma'$  negativ ist, mit steigender Temperatur aber gegen Null hin wächst.

Ausserst einfach gestaltet sich im Wärmediagramm die Verfolgung der Vorgänge bei adiabatischer Expansion oder Kompression von gesättigtem Dampf — die Vertikalen zeigen sofort die dabei auftretenden Änderungen der spezifischen Dampfmenge; man sieht in Fig. 11, welchen Einfluss die anfängliche spezifische Dampfmenge auf den Umstand hat, ob im Verlauf der adiabatischen Expansion Verdampfung oder Kondensation eintritt u. s. w.

Den Vorgang der Abbildung eines  $pv$ -Diagrammes in das System des  $Ts$ -Diagrammes hat *Boulvin*<sup>12)</sup> in sehr eleganter und höchst einfacher Weise in ein und demselben Axenkreuz durchgeführt mit Be-

12) *J. Boulvin, Cours de mécanique appliquée, Paris 1893, fasc. 3, p. 76.*  
Vgl. auch *Revue de mécanique* 1900.

nutzung der Spannungskurve  $p = f(T)$ , sodass die Übertragung mit dem Lineal allein ausgeführt werden kann (s. Fig. 14).

Im oberen Quadranten rechts ist das Wärmediagramm verzeichnet, für Wasserdampf so, dass die Temperatur  $0^\circ \text{C}$ . mit der horizontalen

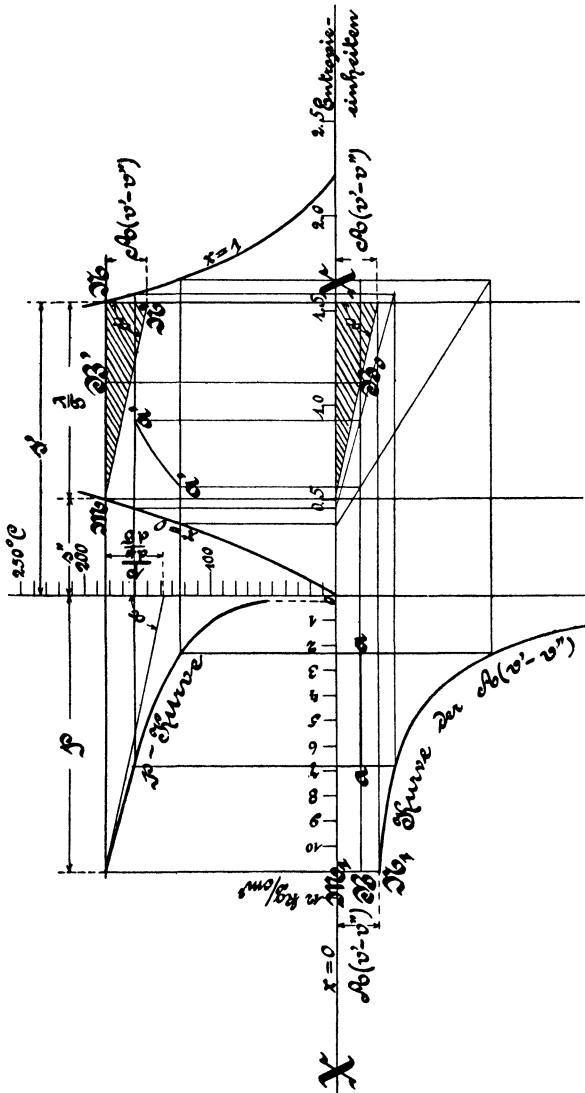


Fig. 14.

Axe X—X zusammenfällt. Im zweiten Quadranten (oben links) wird die Spannungskurve  $p = f(T)$  eingetragen; zieht man eine beliebige Horizontale  $M—N$  und legt durch den Punkt  $M$  derselben (auf der Grenzkurve  $x = 0$  gelegen) eine Parallelle zur Tangente an

die Spannungskurve, so schneidet diese auf der Vertikalen durch  $N$  eine Strecke ab, welche  $= A(v' - v'')$ ; es ist nämlich

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{dp}{dT} = \frac{\lambda}{T} : A(v' - v'')$$

oder  $\frac{\lambda}{v' - v''} = AT \cdot \frac{dp}{dT}$  (Gleichung von Clapeyron-Clausius).

Legt man das Dreieck  $MNN'$ , wie die Schraffur andeutet, an die Axe  $X-X$  an und überträgt man die Strecke  $A(v' - v'')$  in den dritten Quadranten (links unten) als Abscisse zur Ordinate  $p$ , so erhält man die Kurve der  $A(v' - v'')$ . Wegen der ausserordentlichen Kleinheit von  $v''$  bei Wasser kann man die Ordinatenaxe dieser Kurve, welche eigentlich um  $Av''$  über der Axe  $X-X$  liegt, zeichnerisch gar nicht von letzterer unterscheiden und es stellt somit die Kurve der  $A(v' - v'')$  nichts anderes dar als die Sättigungskurve ( $x = 1$ ) im Koordinatensystem  $p, v$ ; sie entspricht der rechten Grenzkurve  $x = 1$  im Wärmediagramm, während der Grenzkurve  $x = 0$  des letzteren die Axe  $X-X$  entspricht. Sucht man nun zu irgend einem Punkt  $B$  im Spannungsdiagramm den entsprechenden Punkt  $B'$  im Wärmediagramm, so hat man nur zu beachten, dass demselben ein bestimmter Wert der spezifischen Dampfmenge  $x$  zugehört, d. h., dass  $B'$  die Strecke  $M-N$  im gleichen Verhältnis teilen muss, wie  $B$  die Strecke  $M_1-N_1$ ; durch Ziehen der Geraden  $B-B_0-B'$  ist also  $B$ , d. h. ein beliebiger Punkt im Sättigungsgebiet des Spannungsdiagramms, in das Wärmediagramm übertragen. Irgend eine Kurve, welche im Spannungsdiagramm gezeichnet vorliegt, z. B. die Linie konstanten Volumens  $a-a$ , lässt sich so punktweise, wie angedeutet, ins Wärmediagramm (Linie  $a'-a'$ ) umsetzen. Dabei ist einleuchtend, dass die Zeichnung der Tangenten an die Spannungskurve beziehungsweise der Parallelen dazu gar nicht nötig ist — die Methode bleibt richtig, auch wenn die Sättigungskurve im  $p, v$ -System in irgend einem beliebigen Massstab (durch Auftragen der den Tabellen zu entnehmenden Werte  $v' - v''$  gezeichnet wurde).

Die Darstellungsweise der Eigenschaften der gesättigten Dämpfe durch ihr Wärmediagramm giebt auch sehr anschaulichen Aufschluss über das Verhalten im kritischen Punkt und seiner Umgebung, für welchen  $(\frac{dv}{dt})_p = \infty$ ,  $(\frac{dv}{dp})_t = \infty$ ,  $(\frac{ds}{dt})_p = \infty$ ,  $\gamma_p = \infty$ . Für die technisch zur Zeit allein in dieser Region in Betracht kommende  $\text{CO}_2$  nehmen die Grenzkurven im  $pv$ - und  $Ts$ -System folgende Gestalt an<sup>18)</sup> (Fig. 15 und Fig. 16):

18) Nach R. Mollier, Zeitschr. f. d. ges. Kälteindustrie 1896, p. 65; s. auch Z. d. Vereins Deutscher Ingenieure 48 (1904), p. 271.

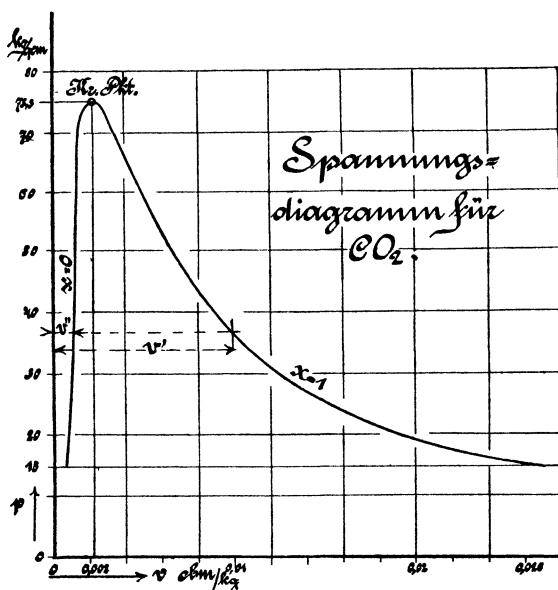


Fig. 15.

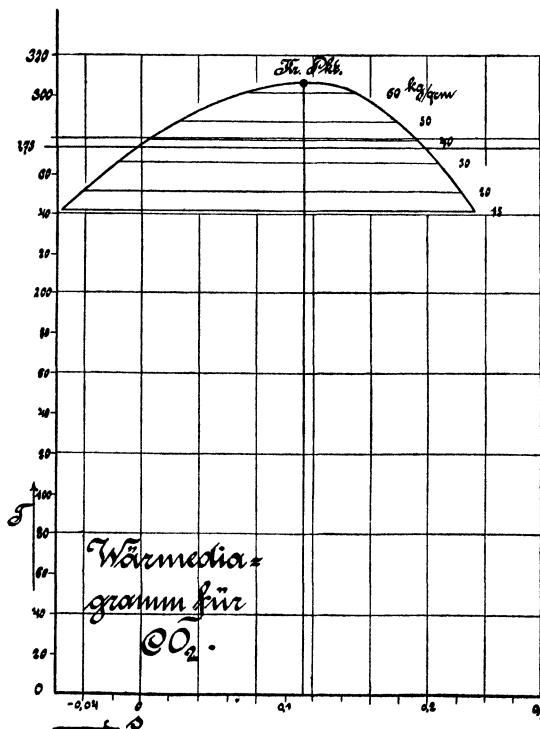


Fig. 16.

**7. Überhitzte Dämpfe.** Für *technische Zwecke* ist<sup>14)</sup> festzuhalten, dass die Zustandsgleichung der überhitzten Dämpfe nur dann brauchbar ist, wenn sie in einfacher Weise zu gegebenem  $p$  und  $T$  das Volumen zu berechnen gestattet; dies gilt von der, in der technischen Thermodynamik bislang am häufigsten verwendeten *Zeuner'schen Gleichung*<sup>15)</sup>, welche für Wasserdampf in der Absicht aufgestellt ist, einerseits noch für die Grenzkurve  $x = 1$  die Beobachtungswerte richtig wiederzugeben und andererseits die technisch verwerteten, höchstens 500° C. erreichenden Überhitzungen mit zu umfassen. Die Gleichung lautet

$$pv = BT - Cp^{\frac{n-1}{n}} \quad (\text{Zustandsgleichung}),$$

wo  $B$ ,  $C$  und  $n$  die Konstanten des Dampfes sind. Man kann die beiden letzteren aus der Gleichung eliminieren, wenn man dafür die zum Drucke  $p$  gehörige Sättigungstemperatur  $T'$  und das zu  $p$  gehörige spezifische Volumen  $v'$  im gesättigten Zustande einführt. Schreibt man nämlich die obige Gleichung einmal für überhitzten Dampf, das andere Mal für gesättigten Dampf hin, wobei in Betracht kommt, dass dieselbe ja den letzteren Zustand noch mit umfassen soll, und subtrahiert beide von einander, so ergiebt sich:

$$v = v' + \frac{B}{p}(T - T').$$

Für die Dampfkonstante  $B$  folgt hieraus die Bedeutung

$$B = p \left( \frac{\partial v}{\partial t} \right)_p.$$

Die oben benutzte Konstante  $n$  hat für Wasserdampf den Wert 4/3.

Der Zuwachs der inneren Arbeit berechnet sich nach *Zeuner*<sup>16)</sup> zu

$$du = \frac{d(pv)}{n-1}.$$

Ferner ist die Erzeugungswärme bei konstantem Druck

$$i = q_p + \lambda + \gamma_p(T' - T),$$

und die Wärmegleichung

14) Die Experimentalphysik ist gegenwärtig (1904) am Werke, unsere noch sehr lückenhaften Kenntnisse in Bezug auf das Verhalten der überhitzten Dämpfe zu vervollständigen, namentlich in Bezug auf Zustandsgleichung und spezifische Wärme (letztere in Abhängigkeit von Temperatur und Druck) — die Rücksicht auf den Raum verbot hier, über das im Text gegebene hinauszugehen.

15) *Zeuner*, Techn. Thermodynamik 2, Leipzig 1901, p. 221.

16) Ebenda, p. 218 ff.

$$\begin{aligned}
 dq &= \frac{A}{n-1} (v dp + np dv) \\
 &= \gamma_v \left( dT + (n-1) T \frac{dv}{v} \right) \\
 &= \gamma_p \left( dT - \frac{n-1}{n} T \frac{dp}{p} \right),
 \end{aligned}$$

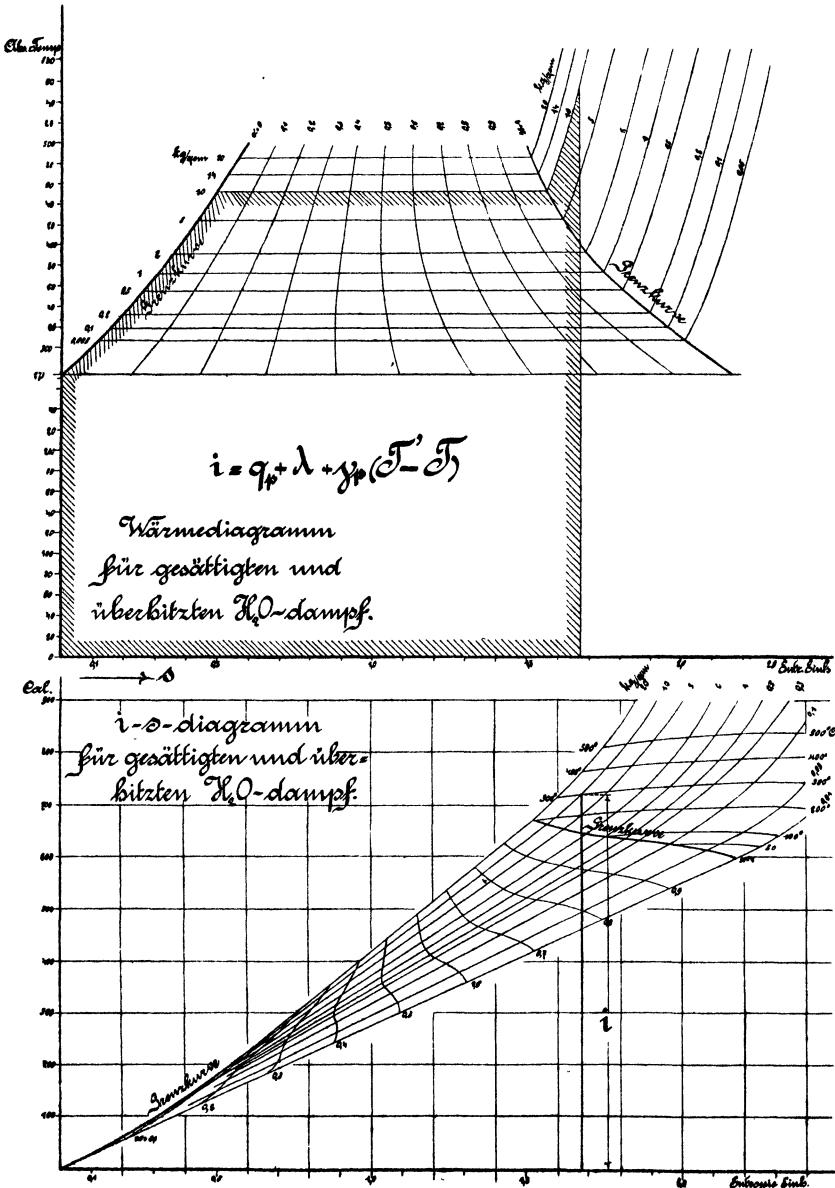


Fig. 17.

Zur Ableitung der Entropie kann man wieder von der Grenzkurve ausgehen und den Zuwachs der Entropie gegenüber dem gesättigten Zustande berechnen, indem man entweder den Druck oder das Volumen konstant hält. Mit konstanten Werten von  $\gamma_v$  und  $\gamma_p$  hat man dann

$$(a) \quad s = s' + \gamma_p \log \frac{T}{T'} \quad \text{oder} \quad (b) \quad s = s' + \gamma_v \log \frac{T}{T'};$$

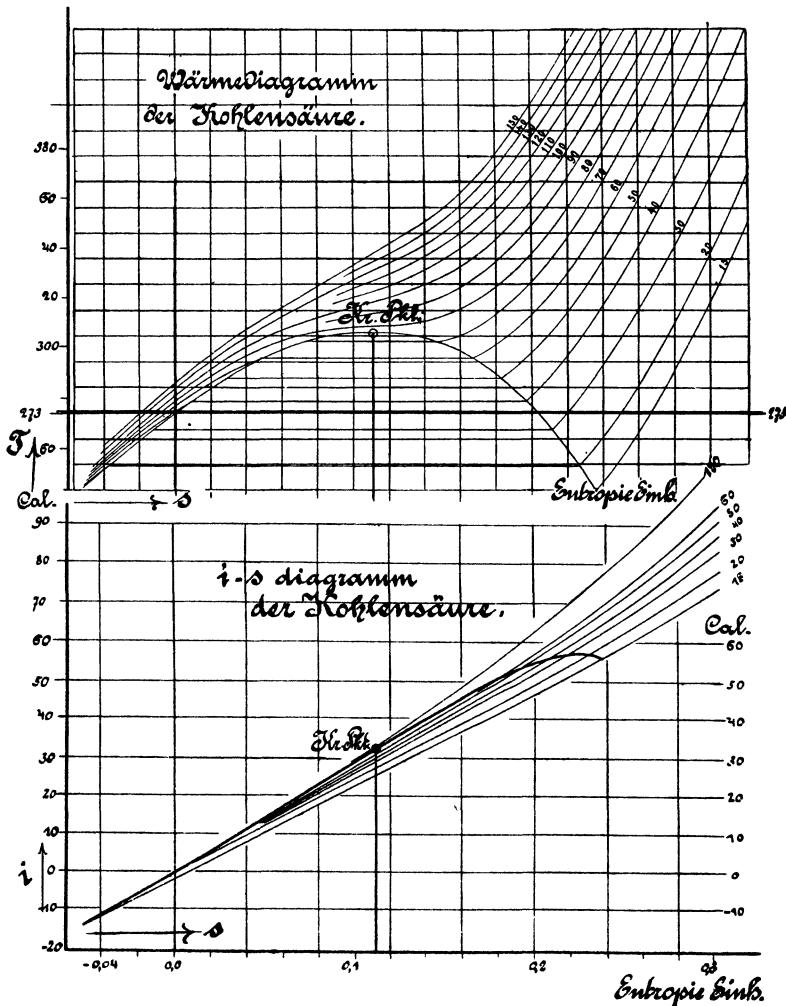


Fig. 18.

in der technischen Thermodynamik benutzt man einfach das Wärmediagramm, in welches die Kurven konstanten Druckes nach der vorstehenden Formel (a) eingezeichnet werden. Für H<sub>2</sub>O-Dampf ist dies in Fig. 17, für CO<sub>2</sub> in Fig. 18 geschehen; beidemal ist das zugehörige

*is*-Diagramm hinzugefügt. Fig. 17 schliesst sich an Fig. 11 und 13, Fig. 18 an Fig. 16 an. Was die *is*-Diagramme betrifft, so beachte man, dass in ihnen die Kurven konstanten Druckes beim Übergange aus dem Sättigungszustand in das Gebiet der Überhitzung keine Diskontinuität der Tangentenrichtung zeigen; es ist nämlich nach Gl. (12)

$$\left(\frac{\partial i}{\partial s}\right)_p = T,$$

d. h. die Tangente des Neigungswinkels einer Kurve konstanten Druckes gegen die *s*-Axe ist gleich der absoluten Temperatur und verhält sich daher beim Durchgange durch die Grenzkurve stetig.

## II. Kreisprozesse der thermodynamischen Maschinen.

**8. Allgemeines über die technischen Kreisprozesse.** Alles vorhergehende, aus der Experimentalphysik und der allgemeinen Thermodynamik herübergewommene liefert nur die notwendige, freilich noch sehr viele Lücken aufweisende Grundlage für die Lösung der Hauptaufgabe der technischen Thermodynamik, die *Arbeitsprozesse der thermodynamischen Maschinen so rationell und vorteilhaft als möglich zu gestalten*. Den Ausgangspunkt hierfür bildet das Studium des Kreisprozesses, zunächst in der Form des allgemeinen, umkehrbaren<sup>17)</sup> Prozesses, wie er in den Koordinaten *p*, *V* und *T*, *S* in den Fig. 19 und 20 dargestellt ist. Das Wesen desselben geht aus dieser Darstellung klar hervor: nach dem ersten Hauptsatz ist

$$AW = \left(\int\right) dQ = Q_1 - Q_2,$$

wenn *Q*<sub>1</sub> die zugeführte, *Q*<sub>2</sub> die gesamte entzogene Wärme bedeutet, nach dem zweiten Hauptsatz dagegen ist

$$\left(\int\right) \frac{dQ}{T} = 0,$$

was darin zum Ausdruck kommt, dass das Wärmediagramm, wenn Punkt für Punkt des Arbeitsdiagrammes abgebildet wird, sich schliesst. Soll, wie es die Technik verlangt, *dauernd* mit einem beliebigen arbeitenden Körper ein solcher Prozess beliebig oft ausgeführt werden, so muss einer Volumvergrösserung bei hohem Druck (ge-

17) Die Umkehrbarkeit des Prozesses, die in Wirklichkeit nicht statt hat, wird bei den allgemeinen Überlegungen im Sinne einer Idealisierung und Vereinfachung des Problems stets vorausgesetzt. Man denkt also bei diesen Überlegungen nicht eigentlich an die wirklichen Prozesse in den Maschinen, sondern an ideale Grenzfälle derselben.

leistete Expansionsarbeit) eine Volumverminderung bei niederm Druck (aufgewendete Kompressionsarbeit) beziehungsweise einer Wärmezufuhr bei höherer Temperatur eine Wärmeentziehung bei niedriger Temperatur gegenüberstehen — die gewonnene Arbeit ist immer die *Differenz* von positiver und negativer Arbeit, ihr Wärmeäquivalent die *Differenz* zwischen zugeführter und entzogener Wärme.

Denkt man sich die Richtung, in der der Prozess durchlaufen wird (in der Fig. 19 und 20 durch Pfeile angedeutet), *umgekehrt*, so ist auch das Resultat das entgegengesetzte: es wird nicht Arbeit gewonnen, sondern es muss solche aufgewendet werden, die sich in

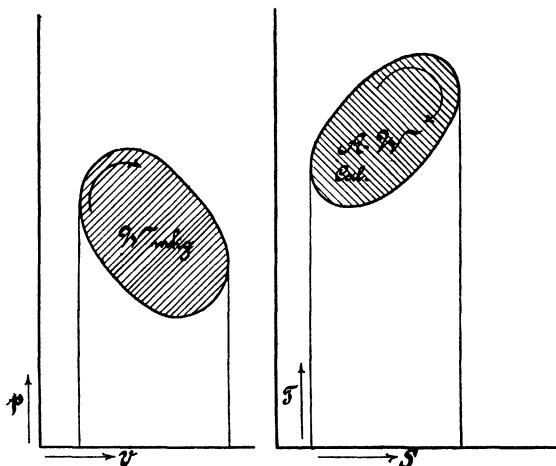


Fig. 19.

Fig. 20.

Wärme verwandelt und, zu der zugeführten Wärme addiert, bewirkt, dass bei höherer Temperatur eine grössere Wärmemenge abgegeben wird als bei niedriger Temperatur aufgenommen wurde. Während der direkte Prozess in den *Wärmekraftmaschinen* verwirklicht wird, bezieht sich der umgekehrte auf die *Kältemaschinen* (bei welchen der Hauptnachdruck auf der Wärmezufuhr bei *niederer* Temperatur liegt). Kennzeichnend für die Ökonomie des Prozesses ist im einen wie im andern Falle der *Wirkungsgrad*, d. h. das Verhältnis des Erzeugnisses der Maschine (bei den Wärmekraftmaschinen: mechanische Arbeit; bei der Kältemaschine: erzeugte Kälte) zu dem dafür zu leistenden Aufwand (bei der Wärmekraftmaschine: zugeführte Wärme; bei der Kältemaschine: aufgewendete mechanische Arbeit); der Prozess ist jederzeit so zu leiten, dass der Wirkungsgrad unter den gegebenen Bedingungen ein Maximum wird.

**9. Die Wärmekraftmaschinen und ihr Wirkungsgrad.** Eine allgemeine Formulierung der Bedingungen des maximalen Wirkungsgrades gewinnt man durch Zerlegung des Diagrammes in Elementarprozesse besonderer Art, wie sie von Carnot betrachtet worden sind<sup>18)</sup>; man legt eine Schar von unendlich benachbarten adiabatischen Kurven durch das Diagramm (vgl. Fig. 21 und 22) und denkt sich mit verschwindend kleinem Fehler die Stücke der Diagrammkurve zwischen je zwei aufeinander folgenden Adiabaten durch unendlich kleine Stücke

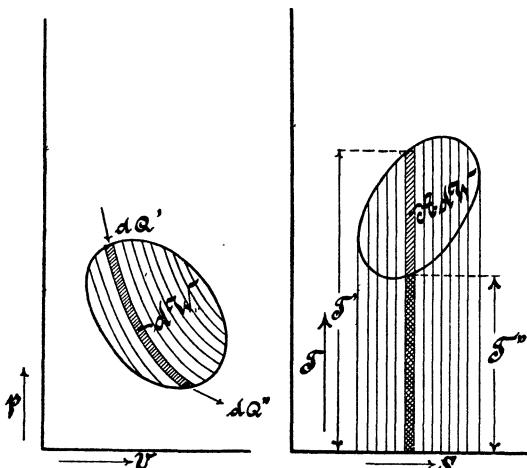


Fig. 21.

Fig. 22.

von Isothermen ersetzt, auf welchen z. B. bei der Temperatur  $T'$  das Wärmeelement  $dQ'$  zugeführt, bei  $T''$  das Element  $dQ''$  abgeleitet wird. Für einen solchen elementaren Carnot'schen Prozess gilt die Beziehung für den Wirkungsgrad (vgl. Art. 3, Nr. 7):

$$\eta = \frac{T' - T''}{T'}, \quad AdW = \frac{dQ'}{T'} (T' - T'');$$

hieraus leitet man als Grundregel für Wärmekraftmaschinenprozesse ab: *Jedes zugeführte Wärmeelement muss bei der höchstmöglichen Temperatur zugeführt, jedes abzuleitende bei möglichst tiefer Temperatur abgeleitet werden.*

Danach ergibt sich die Bedeutung des zweiten Hauptsatzes für die Technik, indem er darüber aufklärt, wie ein Kreisprozess mit Rücksicht auf ökonomische Verwertung der Wärme eingerichtet werden

18) Sadi Carnot, *Reflexions sur la puissance motrice du feu* 1824. Wiederausdruck 1878 Paris, Gauthier-Villars. Auch in Ostwald's Klassikern, Nr. 37, Leipzig 1892.

muss und welchen Grenzwert die überhaupt mögliche Ausnützung einer gegebenen Wärmemenge besitzt. Von besonderer Wichtigkeit ist die mit Hilfe des zweiten Hauptsatzes für einen *Carnot'schen* Elementarprozess gewonnene Einsicht, dass das Wärmeäquivalent der nach aussen abgegebenen Arbeit  $dW$  ein Produkt aus zwei Faktoren ist: Entropie  $(\frac{dQ}{T})$  mal Temperaturdifferenz  $(T_1 - T_2)$ . Man kann dies so aussprechen: Die aus Wärme zu gewinnende mechanische Energie hat zwei Faktoren, einen *Extensitäts-* und einen *Intensitäts-*faktor; denkt man sich im Wärmediagramm die in der Natur ein für allemal fest gegebene tiefste Temperatur  $T_2$  eingetragen und zählt man die Ordinaten von dieser Axe aus, so ist der geometrische Ort aller Punkte, welche gleichen Arbeitsleistungen entsprechen, eine gleichseitige Hyperbel; einer Abnahme des Intensitätsfaktors entspricht bei festgehaltener Arbeitsleistung eine solche Zunahme des Extensitätsfaktors, dass das Produkt das gleiche bleibt.

In Fig. 23 sind drei endliche *Carnot'sche* Prozesse von der gleichen Arbeitsleistung eingetragen, die sich also im Wärmediagramm der Fig. 23 durch inhaltsgleiche Rechtecke darstellen; allein diese verschiedenen, endlichen *Carnot'schen* Prozesse sind nicht etwa *gleichwertig*, denn der Wirkungsgrad nimmt mit zunehmendem Extensitätsfaktor ab, weil

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{(T_1 - T_2) + T_2} = \frac{1}{1 + \frac{T_2}{T_1 - T_2}}.$$

Ist also, wie angenommen,  $T_2$  gegeben, so wird der Wirkungsgrad desjenigen *Carnot'schen* Prozesses am günstigsten, für den  $T_1$  möglichst gross ist. In Fig. 23 ist dies derjenige Prozess, der durch das Rechteck von grösster Höhe dargestellt wird.

Aus Fig. 24 und 25 ist leicht ersichtlich, dass und warum irgend ein Kreisprozess (1—2—3—4—1), bei welchem während des Überganges von  $T_1$  nach  $T_2$  die Entropie sich verändert, einen kleineren Wirkungsgrad haben muss als ein Prozess, bei welchem sie konstant bleibt, d. h. als ein Prozess mit adiabatischem Übergang. Nimmt die Entropie auf dem Wege 1—2 zu (Fig. 24), so wird bei gleicher zu-

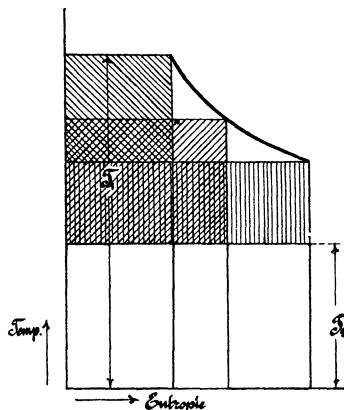


Fig. 23.

geführter Wärme ( $a4bca = a412da$ ) die entzogene Wärme bei einem *Carnot'schen* Prozess ( $a3b'ca$ ) kleiner, als bei dem Prozess mit zunehmender Entropie ( $a32da$ ), daher der Wirkungsgrad des letzteren kleiner; bei abnehmender Entropie (Fig. 25) auf dem Wege 1—2 wird bei gleicher zugeführter Wärme ( $a41ba$ ) die Arbeit ( $34123$ )

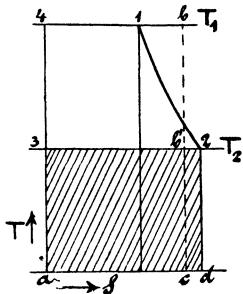


Fig. 24.

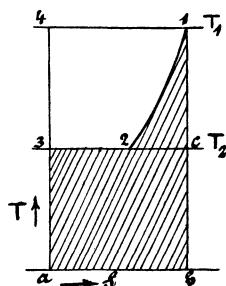


Fig. 25.

kleiner als bei dem entsprechenden *Carnot'schen* Prozess ( $341c3$ ) und daher abermals der Wirkungsgrad jenes Prozesses kleiner wie der des *Carnot'schen*.

Für die Anwendung auf thermodynamische Maschinen folgt nun freilich aus der oben dargestellten Zerlegung eines Prozesses in *Carnot'sche* Elementarprozesse nicht, dass man *unter allen Umständen* dahin streben müsse, jedes zuzuführende Wärmeelement  $dQ'$  bei *einer und derselben* höchsten Temperatur zuzuführen und sämtliche Wärmeelemente  $dQ''$  bei *konstanter* tiefster Temperatur abzuleiten, also einen endlichen *Carnot'schen* Prozess als Idealprozess einer *jeden* thermodynamischen Maschine anzustreben. Aus den für die Ausführung solcher Maschinen massgebenden Bedingungen geht vielmehr ein etwas anderer Prozess als *allgemein gütiges* Ideal hervor.

Bedenkt man nämlich, dass Wärmemitteilung und -entziehung in Wirklichkeit nur durch Vermittlung von wärmeren, beziehungsweise kälteren Körpern möglich ist, so wird sofort klar, dass zum Prozess der Wärmekraftmaschinen ausser dem „arbeitenden“ Körper noch ein oder mehrere „Heizkörper“, welche Wärme liefern, sowie ein oder mehrere „Kühlkörper“, welche Wärme aufnehmen, gehören. Erstere müssen notwendigerweise während der Wärmeabgabe sich abkühlen, letztere während der Wärmeaufnahme sich erwärmen, da beide nur eine endliche Wärmekapazität haben. Wenn die Wärmeübertragung aber vollkommen wäre, so müsste in jedem Moment Gleichheit der Temperatur zwischen wärmeaufnehmendem und wärmeabgebendem Körper bestehen — der Übergang von den hohen Temperaturen der

Wärmeaufnahmeperiode zu den tiefen der Wärmeentziehungsperiode müsste durch adiabatische Arbeit (Expansion und Kompression) erfolgen. Während derselben muss der arbeitende Körper sowohl vom Kühlkörper als vom Heizkörper vollständig getrennt bleiben, damit die Temperaturniedrigung bis zur tiefsten Temperatur des Kühlkörpers beziehungsweise die Temperaturerhöhung auf die höchste Temperatur des Heizkörpers in der günstigsten Weise d. h. bei konstanter Entropie erfolgen kann, wie es auch der *Carnot'sche* Prozess verlangt.

Mit Recht hat *Lorenz*<sup>19)</sup> hervorgehoben, dass der auf obiger Überlegung beruhende, von ihm eingeführte Prozess, aus zwei Adiabaten und zwei polytropischen Kurven bestehend, besser als der *Carnot'sche*, zwischen zwei Isothermen und zwei Adiabaten verlaufende Prozess geeignet sei, den Idealprozess der thermodynamischen Maschinen allgemein darzustellen, weil er nicht, wie jener, die Forderung unendlich grosser Mengen des Heiz- beziehungsweise Kühlkörpers erhebt, sondern sich an die in Wirklichkeit bestehenden Verhältnisse besser anschliesst, ohne den oben dargelegten Grundsatz zu verläugnen.

Im  $pV$ - und  $TS$ -System ist in Fig. 26 und 27 dieser Prozess

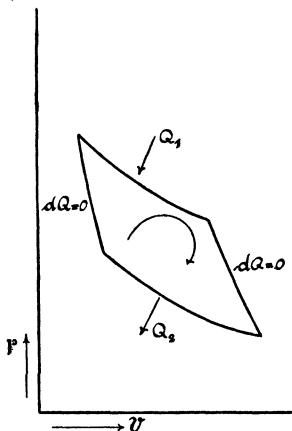


Fig. 26.

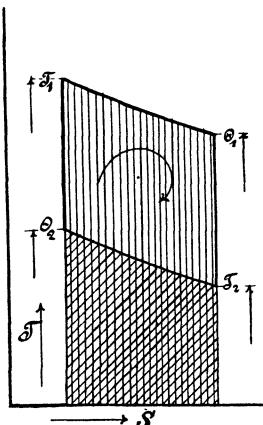


Fig. 27.

dargestellt; sei  $H$  die Gewichtsmenge des Heizkörpers, die zur Verfügung steht,  $\gamma_h$  seine spezifische Wärme, so ist ein von dem Heizkörper abgegebenes Wärmeelement  $dQ_1 = \gamma_h H dT$ ; mit  $K$  und  $\gamma_k$  für den Kühlkörper wird ein von dem Kühlkörper aufgenommenes Wärmeelement  $dQ_2 = \gamma_k K dT$ ; bedeuten  $dS_1$  und  $dS_2$  die zugehörigen

19) *H. Lorenz*, Die Grenzwerte der thermodynamischen Energieumwandlung. Diss. München, Oldenbourg 1895.

Entropieänderungen bei der Wärmezufuhr bzw. Wärmeabgabe, so gilt für diese:

$$dS_1 = \gamma_h H d \log T; \quad dS_2 = \gamma_k K d \log T$$

Nach Nr. 4 entsprechen diese Werte in der That dem Gesetz je einer polytropischen Kurve bzw. ihrem Abbild im Wärmediagramm. Mit den Bezeichnungen der Fig. 26 und 27 ergiebt sich sodann für die Gesamtwärme  $Q_1$  oder  $Q_2$ , die der Heizkörper abgibt oder der Kühlkörper aufnimmt:

$$Q_1 = \gamma_h H(T_1 - \Theta_1); \quad Q_2 = \gamma_k K(\Theta_2 - T_2);$$

wobei nach dem zweiten Hauptsatz sein muss

$$\int_{\Theta_1}^{T_1} \frac{\gamma_h H dT}{T} = \int_{T_2}^{\Theta_2} \frac{\gamma_k K dT}{T}$$

d. h.

$$\left( \frac{T_1}{\Theta_1} \right)^{\gamma_h H} = \left( \frac{\Theta_2}{T_2} \right)^{\gamma_k K},$$

Der Wirkungsgrad dieses Prozesses berechnet sich nun zu

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = 1 - \frac{\gamma_k K(\Theta_2 - T_2)}{\gamma_h H(T_1 - \Theta_1)}.$$

In dem Falle, dass die beiden Polytropen den gleichen Exponenten haben (so z. B. beim Otto'schen Viertaktprozess, vgl. Nr. 13) wird

$$\eta = \frac{T_1 - \Theta_2}{T_1} = \frac{\Theta_1 - T_2}{\Theta_1}.$$

Die Natur des arbeitenden Körpers tritt hier, wie beim Carnotschen Prozess vollständig zurück; in Wirklichkeit spielt dieselbe freilich wegen der durch sie bedingten Druck- und Volumerverhältnisse eine entscheidende Rolle und deshalb ist man heute in der technischen Thermodynamik überwiegend dazu gelangt, nicht für alle Wärmekraftmaschinen einen einzigen Idealprozess aufzustellen, mit welchem man die ausgeführte Maschine vergleicht, sondern man leitet für jede Kategorie solcher Maschinen (Dampfmaschinen, Gasmaschinen etc.) aus den besonderen Eigenschaften des arbeitenden Körpers einen abstrakten „verlustlosen Prozess“ ab und misst an diesem das Ergebnis des wirklich ausgeführten Prozesses.

Unter den verschiedenen Arten von Wärmekraftmaschinen sind die technisch wichtigsten die Dampfmaschinen und die Verbrennungsmotoren (Gasmotoren u. s. w.). Diese beiden Gattungen sollen hier allein Behandlung finden. Über Heissluftmaschinen, die heute technisch bedeutungslos sind, existieren aus älterer Zeit eine Reihe schöner

Arbeiten, hinsichtlich derer aber hier ein Hinweis auf die Lehrbücher genügen mag: Man findet sie behandelt in *Zeuner*, Thermo. 1, § 49—65, *Weyrauch* § 51—57. Die Theorie der Arbeitsübertragung mit Druckluft, in die auch die Thermodynamik hineinspielt, ist bei *Weyrauch* § 58 dargestellt.

**10. Die Dampfmaschine im besonderen.** Für die *Dampfmaschine* ist, so lange sie mit gesättigten Dämpfen arbeitet, durch die Natur der Sache isothermische Wärmezufuhr (während der Dampfbildung) und Wärmeableitung (während der Kondensation) gegeben — es ist hier überhaupt gar nicht möglich, polytropische Kurven anzuwenden, sodass der verlustlose ideale Prozess *in diesem Falle* allerdings der *Carnot'sche* wird (Fig. 28 und 29). Die obere Temperatur  $T_1$  ist dabei die dem Kesseldruck entsprechende Siedetemperatur, die untere Temperatur  $T_2$  ist bei Auspuffmaschinen die atmosphärische

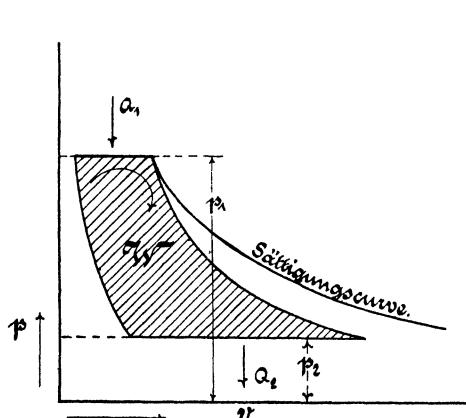


Fig. 28.

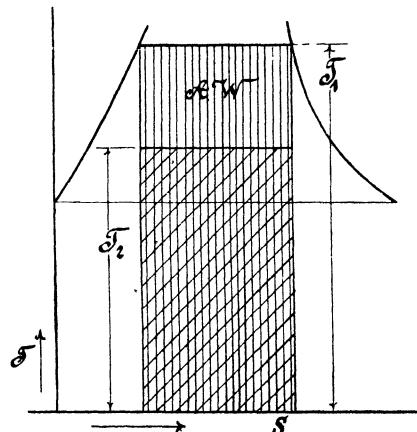


Fig. 29.

Siedetemperatur, bei Maschinen mit Kondensator<sup>20)</sup> die im Kondensator herrschende Temperatur. In diesem Referat ist weiterhin immer dieser letztere Fall angenommen; er ist der thermodynamisch vollkommenere, und nur dann dem ersten wirtschaftlich unterlegen, wenn die Wärme  $Q_2$  des Auspuffdampfes zu irgend welchen Heizzwecken Verwendung findet. In letzterem Falle wird die Auspuffmaschine die wirtschaftlichste Wärmeleistungsmaschine.

20) Über die Theorie des Kondensators vgl. z. B. *Zeuner*, Thermo. 2, § 18 und 19. Reiches Zahlenmaterial findet man in dem Buche von *E. Haubbrand* (vgl. Litteraturübersicht).

Zur Verwirklichung dieses Idealprozesses müsste, in Anlehnung an die ausgeführte Konstruktion, aber unter Abstraktion von allen auftretenden Unvollkommenheiten, die in Fig. 30 dargestellte Anordnung getroffen werden. *A* ist ein Röhrenkessel, mit Wasser und Dampf vom Druck  $p_1$  gefüllt und von einem Gefäß *B* umgeben, in welchem sich eine Heizflüssigkeit (die Heizgase der Feuerung) befindet, welche fortwährend Wärme an das Wasser in *A* abgibt

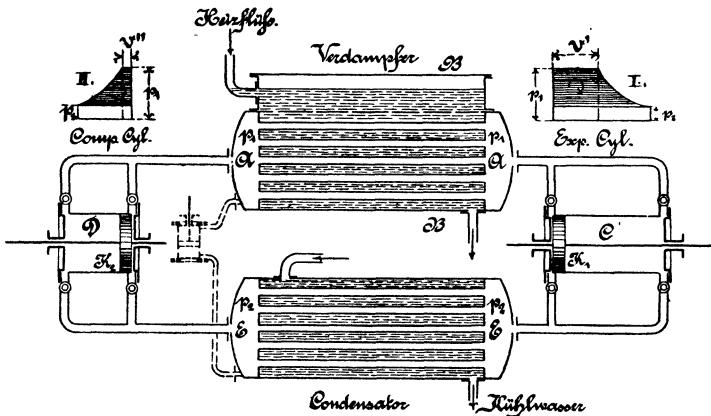


Fig. 30.

und dasselbe beim Druck  $p_1$  in Dampf verwandelt. Ein ähnlicher Röhrenkessel *EE* bildet den Kühlapparat (Kondensator); er ist ebenfalls mit Wasser und Dampf aber von dem niedrigen Druck  $p_2$  gefüllt und wird von einem Gefäß umgeben, durch welches Kühlwasser getrieben wird, welches fortwährend dem in *EE* befindlichen Gemisch Wärme entzieht, d. h. den Dampf beim konstanten Druck  $p_2$  kondensiert. Beide Apparate sind durch die Cylinder *C* und *D* mit den Arbeitskolben  $K_1$  und  $K_2$  verbunden, wobei *C* Expansionscylinder, *D* Kompressionscylinder ist. Durch die Rohrleitungen und Ein- sowie Auslassorgane wird nun ermöglicht, dass bei jedem Spiel oder Prozess  $G$  kg im Kessel *A* gebildeter Dampf in den Cylinder *C* eintreten, dort bei Hin- und Rückgang des Kolbens das Diagramm I liefernd, während gleichzeitig aus *E* ebenfalls  $G$  kg Mischung nach *D* übertragen, dort komprimiert und verflüssigt werden unter Aufwand der durch das Diagramm II dargestellten, von aussen in die Maschine einzuführenden Arbeit und schliesslich in flüssigem Zustand mit dem Druck  $p_1$  nach *A* zurückgelangen, um abermals verdampft zu werden und das Spiel von neuem zu beginnen. Man hat es also mit einer so genannten geschlossenen Maschine zu thun, bei der ein und dasselbe

Quantum des arbeitenden Körpers immer wieder den Prozess vollführt. Man kann Fig. 28 so auffassen, dass in ihr die Diagramme I und II aufeinander gezeichnet sind, wobei dem Diagramme I das bis an die Ordinatenaxe heran horizontal verlängerte schraffierte Gebiet der Fig. 28, dem Diagramme II die Fläche zwischen Ordinatenaxe und schraffiertem Gebiet entspricht. Die Differenz von I und II ergibt in der schraffierten Fläche der Fig. 28 die sogenannte „indizierte Leistung“.

Der Wirkungsgrad einer solchen vollkommenen Dampfmaschine ist lediglich eine Funktion der Temperaturgrenzen

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

und wird im idealen Fall auch dadurch nicht geändert, dass man den ganzen Prozess teilt, d. h. dass man z. B. zwischen  $T_1$  und  $T'$  eine erste Maschine mit einer bestimmten Arbeitsflüssigkeit  $A_1$  zwischen  $T'$  und  $T''$  eine zweite mit  $B$  und zwischen  $T''$  und  $T_2$  eine dritte Maschine mit einer dritten Arbeitsflüssigkeit  $C$  wirken lässt; es sind dann drei solche Kombinationen, wie Fig. 30 deren eine zeigt, nötig;

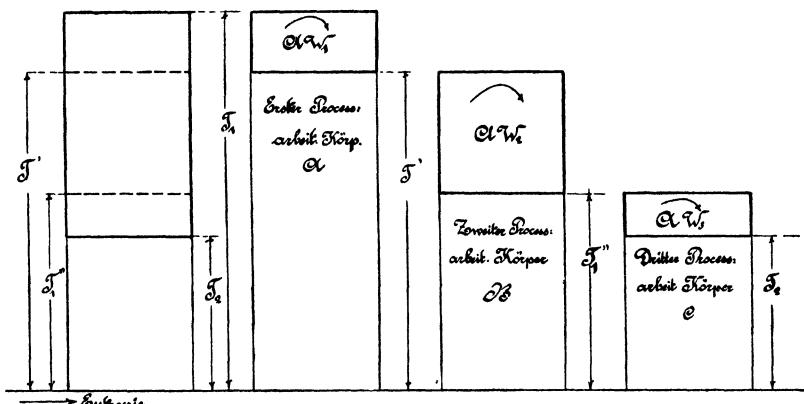


Fig. 31.

die im ersten Prozess entzogene Wärme dient im zweiten als zugeführte (an Stelle der durch die Heizgase abgegebenen) und ähnliches gilt für den Zusammenhang des zweiten und dritten Prozesses. Solche Kombinationen sind als „mehrstoffige Dampfmaschinen“<sup>21)</sup>, auch „Abwärmekraftmaschinen“<sup>22)</sup> ausgeführt; das Carnot'sche Diagramm einer dreistoffigen Maschine zeigt Fig. 31.

21) K. Schreber, Die Theorie der Mehrstoffdampfmaschinen, Leipzig 1903.

22) E. Josse, Neuere Erfahrungen mit Abwärmekraftmaschinen, München und Berlin, Oldenburg 1901.

Während Wirkungsgrad und Arbeitsverhältnis in der idealisierten Betrachtung durch die Unterteilung des ganzen Prozesses nicht geändert werden und daher eine solche Unterteilung scheinbar zwecklos ist, kann dieselbe unter den thatssächlichen Verhältnissen der Praxis dennoch Vorteile gewähren.

Die wirklich ausgeführte Dampfmaschine unterscheidet sich von der Anordnung in Fig. 30 dadurch, dass der Kompressionscylinder nicht ein Gemisch von Dampf und Flüssigkeit dem Kondensator entnimmt, sondern nur Flüssigkeit und diese in den Kessel *A* hinüberdrückt, ohne ihre Temperatur zu ändern; hierzu muss im Kessel noch die Flüssigkeitswärme zugeführt werden. Der Cylinder *D* reduziert sich also in der Praxis auf eine Speisepumpe (punktiert gezeichnet in Fig. 30) und sein Diagramm auf das Rechteck  $(p_1 - p_2)v''$ . Dies

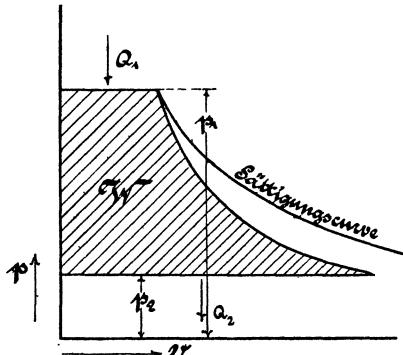


Fig. 32.

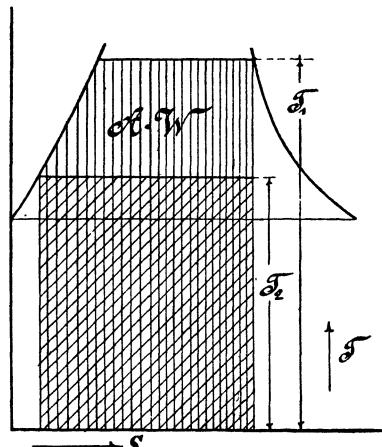


Fig. 33.

hat zur Folge, dass das Diagramm einer Idealdampfmaschine nunmehr die Gestalt annimmt, wie sie in Fig. 32 und 33 dargestellt ist; man bezeichnet diesen Prozess als den *Rankine-Clausius'schen* Prozess<sup>23)</sup> und betrachtet die vorliegende Abweichung vom reinen *Carnot'schen* Prozess nicht als eine Unvollkommenheit der ausgeführten Dampfmaschine.

Die in neuester Zeit in den Vordergrund des Interesses getretenen *Dampfturbinen* stellen nicht etwa eine prinzipielle Verbesserung der Wärmeausnutzung dar — es lässt sich leicht zeigen, dass das Diagramm des *Clausius-Rankine'schen* Prozesses auch für diese Maschinen

23) *Rankine*, The Steam Engine, IX. Edition, p. 376; *Clausius*, Mech. Wärmetheorie 2, Abschnitt XI, § 4.

das Ideal darstellt und die Erfahrung hat gezeigt, dass auch die Annäherung der ausgeführten Dampfturbine an den vollkommenen Prozess im Grossen und Ganzen dieselbe ist wie bei der Kolbendampfmaschine. Vgl. hierzu Nr. 23 dieses Artikels.

Die Wirkungsgrade der vollkommenen Dampfmaschine nach Fig. 32 und 33 sind sehr niedrig, weil die Spannungskurve des Wasserdampfes (der einzigen Flüssigkeit, die bis heute für die obere Temperaturgrenze in Betracht kommt) verhältnismässig niedere Werte von  $T_1$  bedingt; man erhält z. B. für

$$p_2 = 0,1 \text{ kg/qcm}, \quad T_2 = 318,6^\circ \text{ abs.}$$

bei

$p_1$	6	7	8	10	12	kg/qcm
$\eta$	0,239	0,247	0,253	0,266	0,276	

und die wirklich ausgeführte Dampfmaschine erreicht im allergünstigsten Fall mit allen modernen Errungenschaften höchstens 73 Prozent dieser Werte, also bei  $p_1 = 12$  Atm. rund 0,20!

**11. Verbundmaschine. Anwendung von überhitztem Dampf.** Die zuletzt genannten Errungenschaften beziehen sich bei der Kolbendampfmaschine auf die Anwendung von Mitteln, um den Wärmeaustausch zwischen Dampf und Cylinderwandungen möglichst unschädlich zu machen. Die weitaus wichtigste und für die Ökonomie nachteiligste Abweichung der Wirklichkeit von den Voraussetzungen des Rankine-Clausiuss-Prozesses ist nämlich die Unmöglichkeit, in einem metallischen Cylinder, dessen Wandungen eine niedrigere Temperatur haben, als die Sättigungstemperatur, die dem Druck des eintrenden Dampfes entspricht, die teilweise Kondensation des letzteren durch Berührung mit den Wänden zu verhindern. Hierdurch geht natürlich diejenige Wärmemenge für den Arbeitsprozess zum grössten Teil verloren, die man ursprünglich zur Erzeugung des an den Wandungen wieder verflüssigten Dampfes aufgewendet hat.

Das Verdienst diese Verlustquelle zuerst erkannt zu haben, gebührt A. Hirn (vgl. Nr. 1, p. 241). Eine analytische Untersuchung der Wärmewirkung der Cylinderwandungen ist von E. G. Kirsch gegeben worden (vgl. Litteraturübersicht).

Die erfolgreichsten Einrichtungen der Neuzeit zur Verminderung der durch die geschilderten Umstände bewirkten Abweichung vom Idealprozess der Dampfmaschine sind: die Verteilung der gesamten Expansion auf mehrere Cylinder (*Compound- oder Verbundmaschine, Mehrfach-Expansionsmaschine*) und die *Überhitzung des Dampfes*.

Der Grundgedanke der *ersteren* besteht darin, die Abkühlung der Wandungen, die bei der Eincylindermaschine durch die Berührung der Wände mit dem unter dem niedrigen Kondensatordruck  $p_2$  austretenden

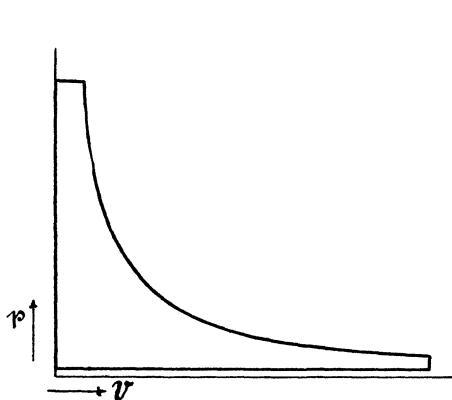


Fig. 34.

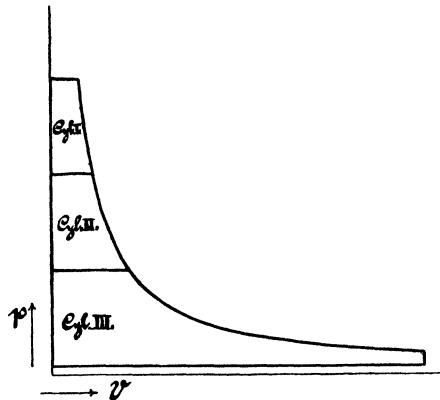


Fig. 35.

Dampf hervorgerufen wird, dadurch zu verringern, dass man das ganze Temperatur- bzw. Druckgefälle in mehrere Teile teilt, von denen jeder in einem besonderen Cylinder ausgenützt wird, wie dies schematisch durch die Fig. 34 und 35 dargestellt ist. Natürlich sind durch das not-

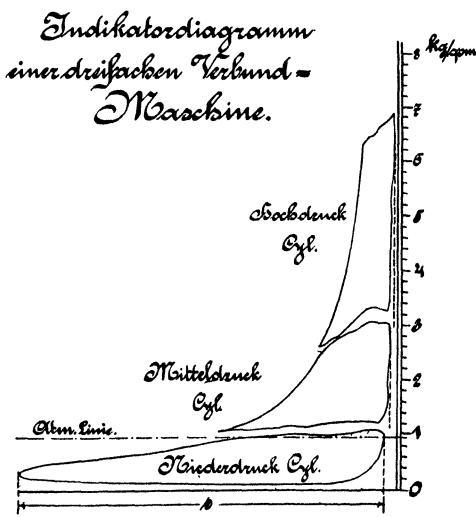


Fig. 36.

wendige Hinüberschieben des Dampfes in den jeweils folgenden Cylinder Verluste an Spannung unvermeidlich, die in Fig. 36 durch die Zwischenräume zwischen den Einzeldiagrammen dieser Figur und den

unvollkommenen gegenseitigen Anschluss derselben dargestellt werden, aber die Erfahrung hat längst gezeigt, dass die Vorteile überwiegen. Fig. 36 zeigt auch, dass man in Wirklichkeit nicht, wie es in der schematischen Fig. 35 geschehen, die gesamte Druckdifferenz, sondern etwa die gesamte Arbeitsleistung, d. h. die Diagrammfläche in drei gleiche Teile zerlegt und gleichförmig auf die drei Kolben verteilt.

Wenn man den Dampf von  $T_1$  auf  $T'$  überhitzen will, so kann dies praktisch nur so geschehen, dass man ihm auf dem Wege vom Kessel zur Maschine pro 1 kg bei konstantem Druck  $p_1$  die Wärme zuführt

$$\gamma_p(T' - T_1);$$

im Arbeitsprozess ändert sich dann bei der Idealmaschine nur die Wärmezuführperiode, die jetzt aus zwei Teilen, einem isothermischen (wie bei gesättigtem Dampf) und einem bei konstantem Druck aber steigender Temperatur erfolgenden, besteht; das Diagramm des vollkommenen Prozesses sieht dann so aus wie die Fig. 37 und 38 zeigen.

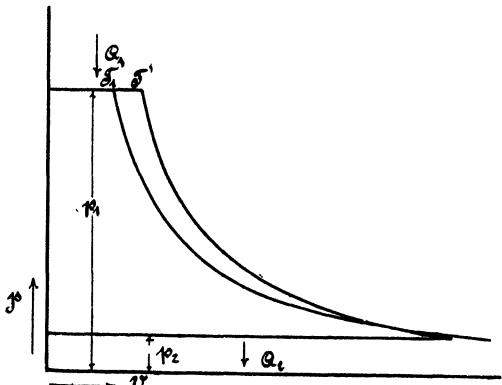


Fig. 37.

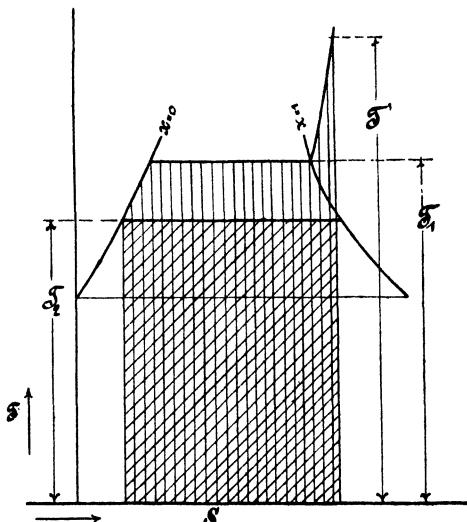


Fig. 38.

Der Gewinn ist für den *verlustlosen Prozess* äusserst gering; man erhält z. B. für

$$p_1 = 10 \text{ kg/qcm} \quad p_2 = 0,1 \text{ kg/qcm} \quad T' = 300 + 273 = 573$$

$$\eta \text{ ohne Überhitzung} \quad 0,266$$

$$\eta \text{ mit} \quad " \quad 0,277$$

in *Wirklichkeit* aber reduziert die Überhitzung des Dampfes den Wärmeaustausch mit den Wandungen (wegen der geringen Wärmeleitungsfähigkeit des überhitzten Dampfes) erheblich, sodass der tatsächliche Vorteil den theoretischen weit übertrifft.

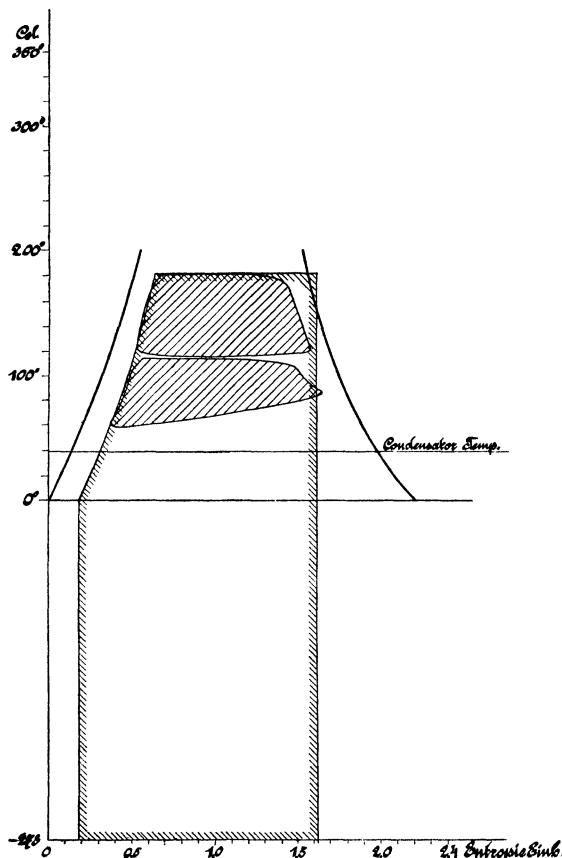


Fig. 39.

In den Figuren 39, 40 und 41 sind die Wärmediagramme einer zweicylindrischen Verbundmaschine unter drei verschiedenen Betriebsverhältnissen dargestellt.

Fig. 39 bezieht sich auf gesättigten Dampf, die beiden andern Figuren auf schwach und stark überhitzten Dampf. Der Flächeninhalt der ganz schraffierten Diagramme stellt die Wärmeäquivalente der in den beiden Cylindern geleisteten Arbeiten dar; die gesamte zugeführte Wärme ist durch den Flächeninhalt der umränderten Konturen dargestellt. Man erhält also den Wirkungsgrad des Arbeits-

prozesses jeweilig als Quotient der erstgenannten dividiert durch die letztgenannten Flächen. In den Figuren 39 bis 41 ist auch die Kondensatortemperatur eingezeichnet; da diese die Fläche des Wärmeäquivalentes der Arbeit bei dem Prozess einer vollkommenen Dampf-

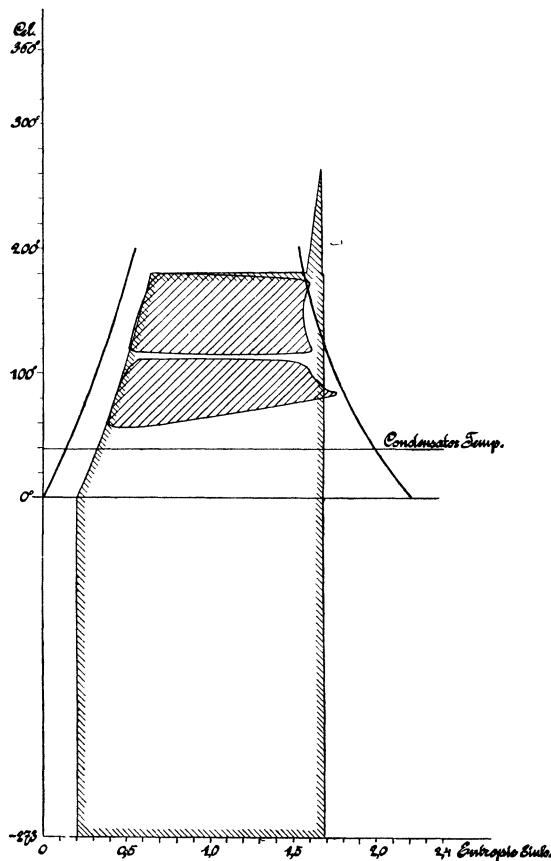


Fig. 40.

maschine nach unten hin abgrenzt, so gibt unsere Darstellung auch darüber Aufschluss, wie weit die ausgeführte Maschine sich dem Idealprozess nähert<sup>24)</sup>.

**12. Der Gesamt- oder wirtschaftliche Wirkungsgrad der Dampfmaschine.** Vom technischen Standpunkt aus genügen die bis-

24) Wegen aller Einzelheiten, in welche hier nicht eingetreten werden kann, vgl. *M. Schröter* und *A. Koob*, Untersuchung einer von *Van den Kerchove* in Gent gebauten Tandemmaschine, Z. d. Vereins Deutscher Ingenieure 47 (1903), p. 1281, 1405, 1488.

herigen Betrachtungen über den Prozess der Dampfmaschine allerdings noch nicht zur erschöpfenden Beurteilung derselben — die Erzeugung der Wärme aus dem Brennmaterial und der Übergang von der im Cylinder geleisteten zu der effektiv abgegebenen Arbeit fehlen

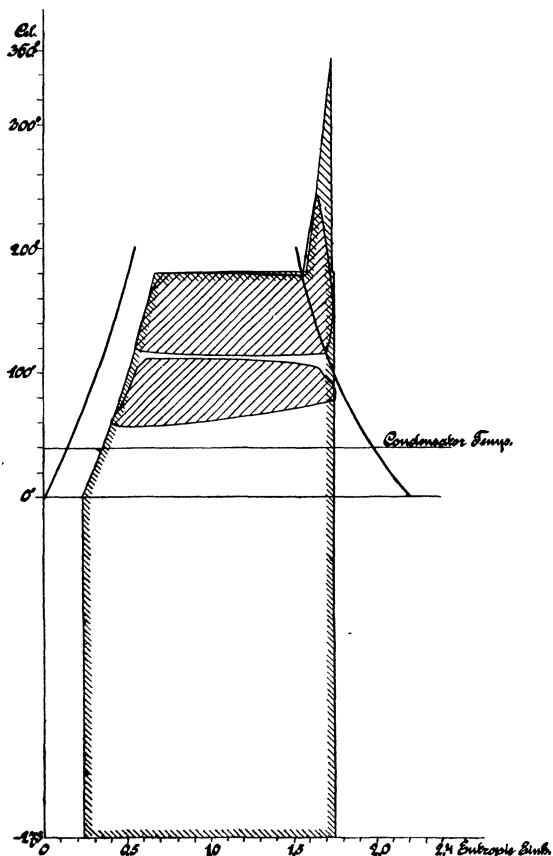


Fig. 41.

noch zur Charakterisierung der technischen Wirtschaftlichkeit der Umwandlung der chemischen Energie der Kohle in die Form der an der Dampfmaschinenwelle abgegebenen mechanischen Arbeit. Nur der Vollständigkeit halber sei angeführt, dass durch Aufstellung des wirtschaftlichen Wirkungsgrades  $\eta$  als Produkt von drei Einzelwirkungsgraden  $\eta_1, \eta_2, \eta_3$  die Technik diesem Umstand Rechnung trägt, indem man setzt:

$$\eta_1 = \frac{Q_1}{H} = \frac{\text{dem arbeitenden Körper zugeführte Wärme}}{\text{absoluter Heizwert des dafür verbrauchten Brennmaterials}} = \text{Wirkungsgrad der Erzeugung und Übertragung der Wärme,}$$

$$\eta_2 = \frac{A W_i}{Q_1} = \frac{\text{Äquivalent der indizierten Arbeit}}{\text{dem arbeitenden Körper zugeführte Wärme}} = \text{Wirkungsgrad des thermodynamischen Prozesses im Cylinder,}$$

$$\eta_3 = \frac{A W_e}{A W_i} = \frac{\text{Äquivalent der effektiven Arbeit an der Welle}}{\text{Äquivalent der indizierten Arbeit im Cylinder}} = \text{Wirkungsgrad der mechanischen Einrichtung.}$$

$$\text{Somit } \eta = \eta_1 \cdot \eta_2 \cdot \eta_3 = \frac{A W_e}{H}.$$

Massgebend ist allerdings von den drei Faktoren  $\eta_1$ ,  $\eta_2$ ,  $\eta_3$  der in den vorangehenden Nummern betrachtete Wirkungsgrad  $\eta_2$ ; denn die beiden andern erreichen als idealen Grenzwert die Einheit und in Wirklichkeit bei guten Ausführungen Werte bis 0,80 bezw. 0,93, während  $\eta_2$  seine obere Grenze in dem Wirkungsgrad des *Rankine-Clausius-Prozesses* findet.

Was den Wirkungsgrad  $\eta_1$  betrifft, so bleibt es fraglich, ob man bei seiner Definition als disponibile Wärme einfach den absoluten Heizwert des Brennstoffes oder vielleicht eine daraus abgeleitete Grösse (nach *Zeuner* den „Arbeitswert der Brennstoffe“) anzusehen hat<sup>25)</sup>.

**13. Die Verbrennungsmotoren (Gasmaschine, Dieselmotor)** als zweite Klasse der thermodynamischen Kraftmaschinen unterscheiden sich von den Dampfmaschinen vor allem dadurch, dass es durch Verwendung von gasförmigem oder flüssigem (entsprechend fein verteiltem) Brennstoff möglich ist, den Prozess der Wärmeerzeugung in den Arbeitscylinder hinein zu verlegen, die Wärmeübertragung an den arbeitenden Körper (das Gemisch aus Verbrennungsprodukten und überschüssiger Luft) also ohne Zuhilfenahme von Heizflächen direkt auszuführen und die dabei entstehenden hohen Temperaturen (bis 1800° C. und darüber) für den Dauerbetrieb dadurch unschädlich zu machen, dass die Cylinderwandungen von aussen durch Kühlwasser auf beliebig niedriger Temperatur erhalten werden. Der weit-aus verbreitetste Arbeitsvorgang zur Realisierung eines solchen Prozesses besteht in dem sogenannten *Viertaktverfahren*, nach welchem bei seiner ursprünglichen Ausführung ein auf der Vorderseite offener, stets mit der Atmosphäre in Verbindung stehender Cylinder benutzt wird, dessen Kolben auf der Hinterseite die folgenden vier Phasen des Prozesses vollzieht:

25) S. *Zeuner*, Techn. Thermodynamik 1, § 77.

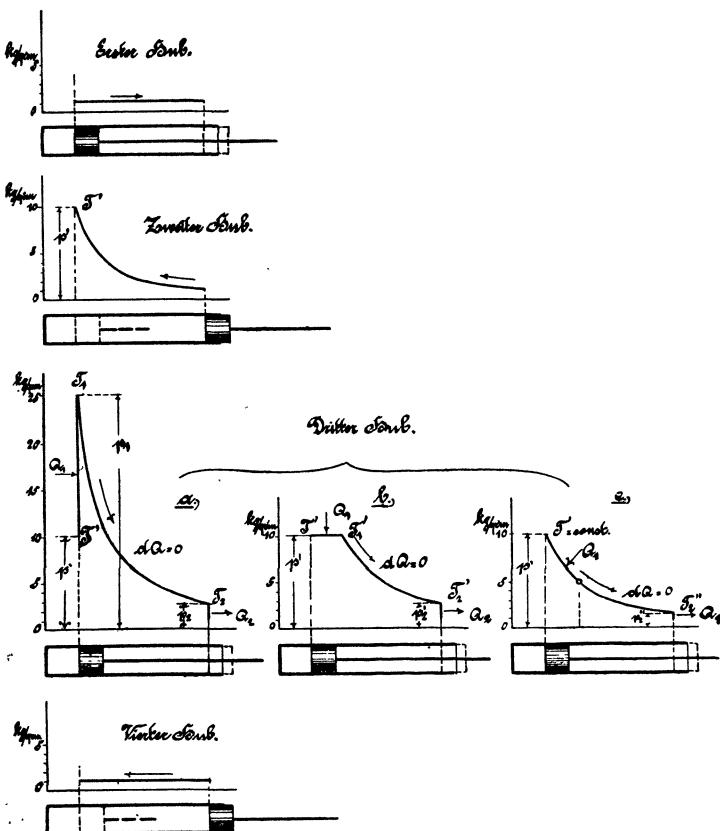


Fig. 42.

Beim ersten Hub wird das Verbrennungsgemisch in den Cylinder bei atmosphärischem Druck und atmosphärischer Temperatur,  $p_0$  und  $T_0$ , eingeführt, beim zweiten Hub wird dasselbe verdichtet, im Idealfall adiabatisch auf  $p'$  und  $T'$ . Die Wärmezufuhr kann nunmehr auf drei verschiedene Arten geschehen: entweder im Totpunkt, bei konstantem Volumen mit Druck- und Temperatursteigung auf  $p_1$  und  $T_1$  (Diagramm a) und nachfolgender adiabatischer Expansion auf  $p_2$  und  $T_2$ ; oder bei konstantem Druck  $p'$  mit Temperaturerhöhung auf  $T'_1$  (Diagramm b) und nachfolgender Expansion auf  $T'_2$  und  $p'_2$ , oder endlich (Diagramm c) bei konstanter Temperatur  $T_1$  mit sinkendem Druck und nachheriger adiabatischer Expansion auf  $T_2''$  und  $p_2''$ . Prozess a) ist der Idealprozess der sogenannten Otto'schen Gasmaschine, b) derjenige des Dieselmotors, c) wird praktisch nicht benutzt. Der vierte Hub dient dem Ausstossen der Verbrennungsgase in die Atmosphäre.

Die Arbeit des ersten und vierten Hubes lässt sich auch durch besonders angebrachte Lade- und Ausspülumpen ersetzen; dadurch wird es ermöglicht, den Arbeitscylinder, der nunmehr den zweiten und dritten Hub zu verrichten hat, im *Zweitakt* arbeiten zu lassen (System v. *Öchelhäuser, Körting u. a.*). Da der Lade- und Ausspülhub thermodynamisch keine Rolle spielt, ist weiterhin eine gemeinsame Betrachtung von Zweitakt- und Viertakt-Verfahren zulässig.

Wie ersichtlich, besteht gegenüber dem Arbeitsprozess der Dampfmaschine noch der weitere, fundamentale Unterschied, dass der arbeitende Körper nicht wirklich einen Kreisprozess mit Rückkehr in den Anfangszustand ausführt, sondern dass derselbe durch den chemischen Prozess der Verbrennung seine Natur insofern ändert, als damit eine Änderung des spezifischen Volumens verbunden ist. Außerdem muss bei jedem Spiel eine neue Menge eines Körpers eingeführt werden, der von dem den Prozess verlassenden verschiedenen ist.

Es genügt jedoch für die Zwecke der Technik zunächst noch<sup>26)</sup> diese an und für sich nicht bedeutenden Unterschiede zu vernachlässigen und den Idealprozess so aufzustellen, als ob es sich nur um *Erwärmung der Luft in einem geschlossenen umkehrbaren Kreisprozess handeln würde* — die beschriebenen drei Prozesse bilden sich dann im *TS*-System ab wie Fig. 43 zeigt. Dieselbe ist so gezeichnet, dass für die Fälle a) und b) die gleiche zugeführte Wärmemenge ins Spiel kommt; man sieht auf den ersten Blick, dass der Prozess a) den besten, c) den niedrigsten Wirkungsgrad liefert und dass der *Carnot'sche* Prozess hier überhaupt nicht in Frage kommen kann, weil derselbe bei der ihm entsprechenden Forderung, die höchste Temperatur durch adiabatische Kompression zu erreichen, auf enorme Pressungen führt, welche niemals realisierbar sind.

Bei den mit Gemischen aus Luft und Gas arbeitenden Motoren, welche das zur Verbrennung fertig bereitete Gemenge ansaugen und komprimieren, bildet für den Kompressionsdruck diejenige Pressung, bei welcher Gefahr der Selbstentzündung des Gemenges vor Erreichung

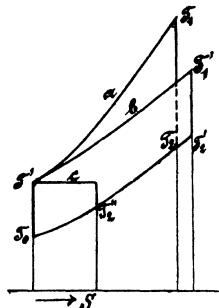


Fig. 43.

26) Eingehende Würdigung finden die tatsächlichen Verhältnisse in der Arbeit von *A. Stodola*, Die Kreisprozesse der Gasmaschinen, Z. d. Vereins Deutscher Ingenieure 1899 und bei *A. Fliegner*, Thermodynamische Maschinen ohne Kreisprozess, Vierteljahrsschrift d. naturforsch. Gesellschaft, Zürich 1901.

des Totpunktes vorliegt, eine unüberschreitbare Grenze — für diese ist also der Prozess a) als Idealprozess anzusehen, wenn man die Verhältnisse so wählt, dass  $p_1$  keine unzulässige Höhe erreicht.

Derselbe ist in Fig. 44 und 45 noch einmal besonders dargestellt und zwar sowohl für den Fall der vollständigen Expansion auf atmosphärischen Druck (ausgezogen), als auch für die Arbeitsweise im Viertakt (punktiert).

Kann man aber, wie dies beim *Diesel-Motor*, der mit flüssigem Brennstoff arbeitet, der Fall ist, Luft und Brennstoff während der Kompression *getrennt* halten, dann liefert der Prozess b) das Maximum des Wirkungsgrades, indem man die adiabatische Kompression bis auf den höchsten zulässigen Druck treibt.

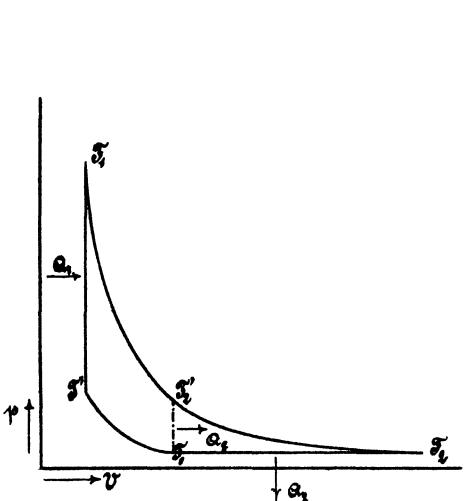


Fig. 44.

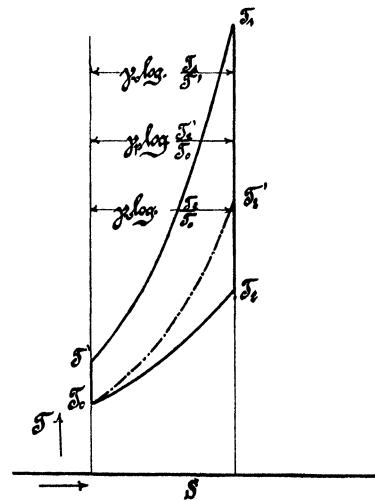


Fig. 45.

In Figur 46 und 47 ist derselbe sowohl im Spannungs- als im Wärmediagramm noch besonders dargestellt und zwar gilt auch hier das zu Fig. 44 und 45 Gesagte, sodass die ausgezogene Linie der vollständigen Expansion, die punktierte dem Viertakt entspricht.

Aus den Wärmediagrammen des Idealprozesses erkennt man augenfällig, welch entscheidende Bedeutung unter den für denselben gemachten Voraussetzungen (s. oben) für die Beurteilung der Verbrennungsmotoren dem Wert der spezifischen Wärme ( $\gamma_s$  und  $\gamma_p$ ) kommt. Ist dieselbe konstant, so sind die Kurven der Wärmezufuhr und Wärmeentziehung bei konstantem Volumen oder Druck solche mit konstanter Subtangente; nimmt dagegen die spezifische Wärme, wie vielfach angenommen wird, mit der Temperatur zu, so sind jene

Kurven (wegen Zunahme der Subtangente) unter immer kleiner werdenden Winkeln gegen die Abscissenaxe geneigt, d. h. bei der Wärmezufuhr bei konstantem Volumen oder konstantem Druck erreicht man bei gleicher Wärmemenge nicht so hohe Temperaturen und bei der Wärmeentziehung fallen letztere langsamer — auch die Endtemperaturen adiabatischer Zustandsänderungen werden beeinflusst: kurz, das ganze Bild des Idealprozesses verschiebt sich gegenüber der Annahme konstanter spezifischer Wärme. Die bezüglichen Verhältnisse sind aber noch nicht genügend geklärt<sup>27)</sup>.

Obwohl kein Carnot'scher Prozess, so ist doch der Idealprozess des Verbrennungsmotors demjenigen der Dampfmaschine an Wirkungs-

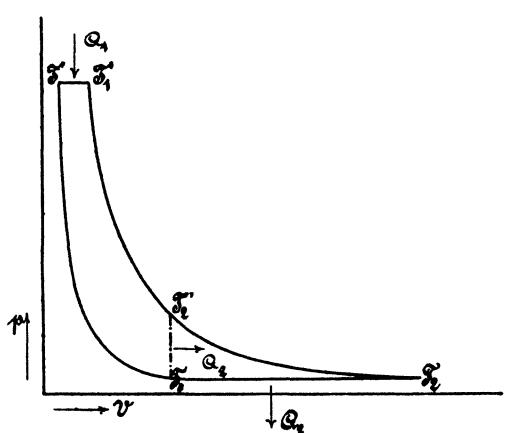


Fig. 46.

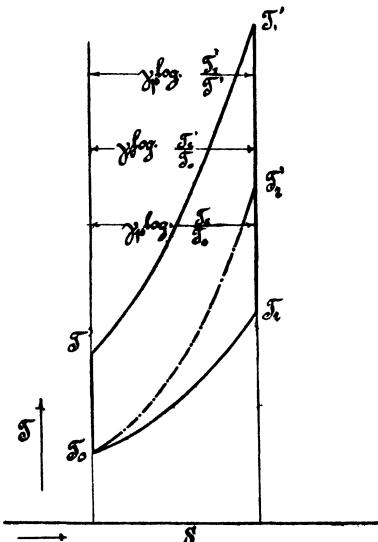


Fig. 47.

grad meist überlegen; letzterer beträgt bei Begrenzung des Diagrammes durch zwei Kurven konstanten Volumens oder zwei Kurven konstanten Druckes unter Annahme konstanter spezifischer Wärmem und einer bei der Verbrennung unveränderlichen Gaskonstanten  $B$

$$\eta = \frac{T' - T_0}{T'},$$

ist also gleich dem eines Carnotprozesses zwischen Anfangs- und Endtemperatur der *Kompression*. Diese Überlegenheit zeigt sich auch bei

27) S. z. B. E. Meyer, Untersuchungen am Gasmotor, Z. d. Vereins Deutscher Ingenieure, 1902, p. 1303.

den ausgeführten Verbrennungsmotoren, weil deren Annäherung an ihren Idealprozess ungefähr die gleiche ist wie bei der Dampfmaschine.

Thatsächlich steht der *Diesel-Motor* heute in bezug auf Wirkungsgrad an der Spitze aller Wärmekraftmaschinen, im günstigsten Falle hat man  $\eta = 0,40$ , also das Doppelte der Dampfmaschinen erreicht. Die Praxis darf sich natürlich mit dieser thermodynamischen Vergleichung nicht begnügen, sondern muß eine ökonomische Vergleichung durchführen. Nach letzterer verdient der Dieselmotor nur in solchen Gegenden vor der Dampfmaschine den Vorzug, wo eine aus Petroleum gewonnene Wärmeeinheit billiger ist als zwei aus Kohle gewonnene Wärmeeinheiten.

**14. Kältemaschinen.** Die Umkehrung des arbeitliefernden thermodynamischen Prozesses liefert den arbeitkonsumierenden Prozess der Kältemaschine, deren Aufgabe darin besteht, die Temperatur gegebener Körper auf tiefere Wärmegrade zu bringen (oder auf solchen dauernd

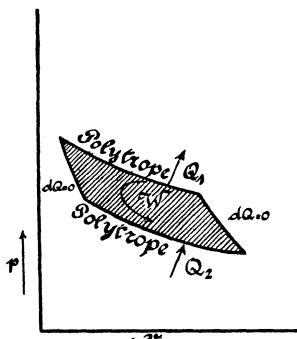


Fig. 48.

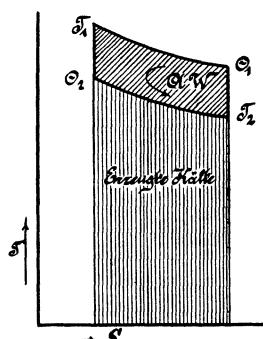


Fig. 49.

zu erhalten) als sie in der Umgebung sich vorfinden<sup>28)</sup>. Die Umkehrung des *Lorenz'schen* Diagrammes ergibt auch hier den allgemeinsten Fall; während bei der Wärmekraftmaschine aber die polytropischen Kurven möglichst weit auseinander liegen sollen, siehe Fig. 26 und 27, handelt es sich hier darum, dieselben einander *möglichst nahe* zu bringen, einer *möglichst kleinen* zu leistenden Arbeit entsprechend, siehe Fig. 48 und 49; dieselbe Zerlegung eines beliebigen Kreisprozesses in Elementarprozesse wie sie in Fig. 21, 22 ausgeführt wurde, ergibt für Kältemaschinen die Grundregel: *Das Maximum der Ökonomie tritt ein, wenn der arbeitende Körper zur Aufnahme von Wärme (Kälte-*

28) S. *Luegers Lexikon der gesamten Technik*, 5. Artikel: Kältemaschinen von C. v. Linde; ferner H. Lorenz, *Neuere Kühlmaschinen*, 3. Aufl., München, Oldenbourg.

erzeugung) an keiner Stelle des Prozesses auf tiefere Temperaturen, bzw. zur Wärmeabgabe (an das Kühlwasser) niemals auf höhere Temperaturen gebracht wird, als sie durch die der Kältemaschine gestellte Aufgabe bedingt sind.

Auch bei dem umgekehrten Prozess kann, wie bei dem direkten entweder ein verdampfender Körper oder atmosphärische Luft als arbeitender Körper Verwendung finden — ersteres entspricht den *Kaltdampfmaschinen*, letzteres den *Kaltluftmaschinen*. Bei ersteren, den technisch weitaus wichtigsten, ist der Prozess der verlustlosen Maschine wieder, wie bei den Dampfmaschinen, soweit er im Sättigungsgebiet verläuft, ein *Carnot'scher*; häufig greift er etwas in's Überhitzungsgebiet über.

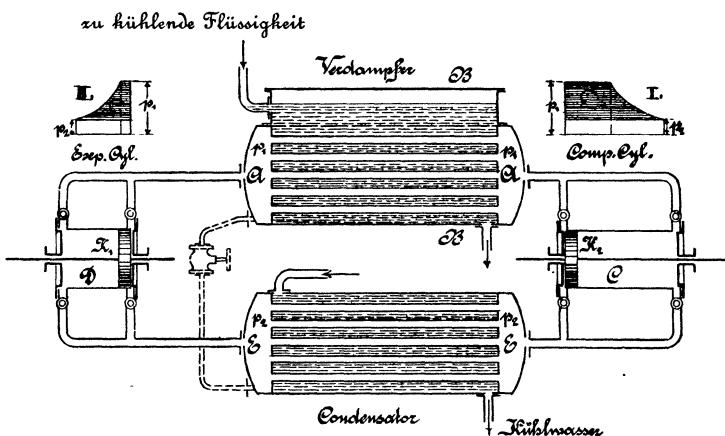


Fig. 50.

Die Flüssigkeiten, welche sich für den Kältemaschinenprozess als arbeitende Körper eignen, sind Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ), schweflige Säure ( $\text{SO}_2$ ), Kohlensäure ( $\text{CO}_2$ ) u. s. f.; ihre Natur und Eigenschaften bringen es mit sich, dass man hier den Prozess als einen wirklich geschlossenen, mit fortwährender Zirkulation einer und derselben Füllung der Maschine ausführen muss. Die ideale Anordnung (Fig. 50) entspricht vollkommen der Umkehrung von Fig. 30 und, wie dort die wirklich ausgeführte Dampfmaschine durch Weglassung des Kompressionscyklinders charakterisiert war, so entsteht hier die wirklich ausgeführte Kältemaschine aus der idealen durch Weglassung des Expansionssykliders, an dessen Stelle das sog. Regulierventil tritt, ein Drosselventil, durch welches der Übergang der Flüssigkeit aus dem Condensator  $E-E$  nach dem Verdampfer  $A-A$  geregelt wird.

Fig. 51 stellt ein Idealdiagramm der Maschine mit Expansionscyklider, Fig. 52 das einer Maschine mit Drosselventil dar (für

Ammoniak als arbeitenden Körper). Der Drosselungsvorgang wird als ohne Wärmemitteilung vor sich gehend betrachtet und vollzieht sich dann als Zustand konstanter Erzeugungswärme:  $i = u + Apv = \text{const.}$  (vgl. hierüber Nr. 22).

In Fig. 51 und 52 bedeuten die weitschraffierten Flächen die Kälteleistungen, d. h. die der zu kühlenden Substanz entzogenen Wärmemengen  $Q_2$ , die engschraffierten Teile die Wärmeäquivalente der aufzuwendenden Arbeiten  $W$ ; die in Fig. 52 angewandte Darstellung

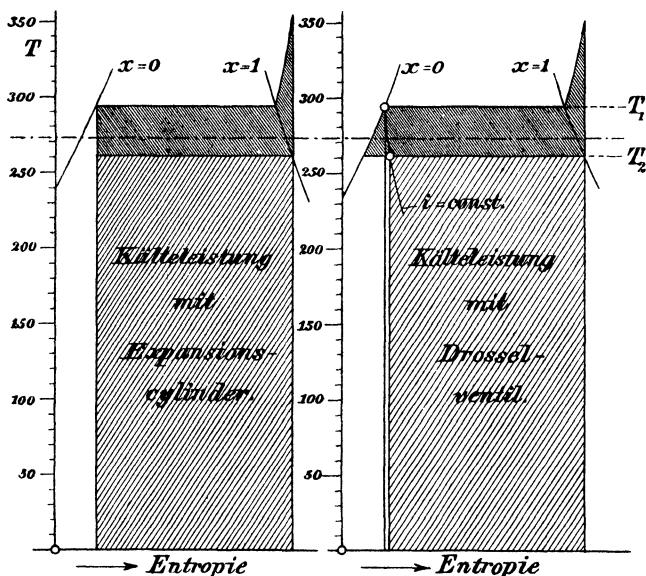


Fig. 51.

Fig. 52.

des nicht umkehrbaren Drosselungsvorgangs ist nach der in Nr. 16 auseinandergesetzten Art erfolgt; die in Wärme zurückverwandelter Arbeit ist dabei durch das Dreieck zwischen den Linien  $x = 0$ ,  $i = \text{const.}$  und  $T = T_2$  dargestellt.

Der Wirkungsgrad der Kältemaschine (vgl. Nr. 8) ist durch die Flächen für  $Q_2$  und  $W$  mit gegeben; er ist

$$\eta = \frac{Q_2}{AW}.$$

Man kann wohl sagen, dass die Kältemaschine von heute im Prinzip nicht mehr verbessерungsfähig ist — sie verdankt dies dem Umstand, dass ihre Konstruktion von Anfang an (durch C. v. Linde) auf die Grundsätze der Thermodynamik aufgebaut wurde.

(Abgeschlossen im Dezember 1904.)

**b) Strömende Bewegung der Gase und Dämpfe.** Von L. Prandtl.

**Vorbemerkung.** Die Bezeichnung der Formelgrössen ist gemäss der Zusammenstellung von p. 235 gewählt. Folgende Grössen kommen neu hinzu:

Zeichen	Benennung	Dimension
$w$	Geschwindigkeit	$\frac{m}{sec}$
$a$	Schallgeschwindigkeit	$\frac{m}{sec}$
$g$	Erdbeschleunigung	$= 9,81 \frac{m}{sec^2}$
$\rho = \frac{1}{gv}$	Dichtigkeit, Masse der Volumeinheit	$\frac{kg \ sec^3}{m^4}$
$G$	Sekundliche Gewichtsmenge, „Ausflussgewicht“	$\frac{kg}{sec}$
$F$	Strömungsquerschnitt	$m^2$
$\alpha$	Kontraktionsziffer	unbenannt
$\mu$	Ausflussziffer	"
$z$	Widerstandsarbeit pro 1 kg Flüssigkeit, „Widerstandshöhe“	m
$\xi, \xi_1$	Widerstandskoeffizienten	unbenannt, $\frac{1}{m}$

**Masseinheiten.** Als Masssystem ist ebenso wie in dem ersten Teil des Artikels das „technische“ benutzt, d. h. jenes, in dem Länge, Zeit und Kraft die Fundamenteinheiten sind. Es bedeuten hiermit also die Grössen  $u$ ,  $v$  die innere Energie und das Volumen der Gewichtseinheit. Die Formeln sind fast durchgängig in den Dimensionen homogen, wo nicht, sind als Einheiten das Meter, die Sekunde und das Kilogramm gewählt; die Wärmemengen sind in der Regel im Arbeitsmass gemessen, d. h. das Wärmeäquivalent  $A$  ist = 1 gesetzt (vgl. V 3, 2, *Bryan*); nur in den für den numerischen Gebrauch bestimmten Formeln ist das Wärmeäquivalent besonders bezeichnet.

*Abkürzungen* in den Zitaten:

*Zeuner*, Therm. = Technische Thermodynamik, 1. und 2. Aufl. (Leipzig 1887, 1900).

*Grashof*, Masch.-L. = Theoretische Maschinenlehre (Leipzig 1875).

*Stodola*, Dampfturb. = Die Dampfturbinen, 3. Aufl. (Berlin 1905); (in Klammern sind die §§ der 1. Aufl. beigefügt).

*Forschungsarb.* = Mitteilungen über Forschungsarbeiten auf dem Gebiete des Ingenieurwesens (herausgeg. vom Ver. deutscher Ing., Berlin).

*Anmerkung.* Eine Darstellung der geschichtlichen Entwicklung des Gebietes findet sich in Nr. 18.

---

**15. Abgrenzung des Stoffes.** Die Bewegungserscheinungen der Gase zeigen, so lange die Geschwindigkeiten und die Druckdifferenzen in mässigen Grenzen bleiben, wesentlich dasselbe Gepräge, wie die der volumenbeständigen Flüssigkeiten<sup>29)</sup>, deren Theorie im Band IV dieser Encyklopädie in den Artikeln 15 und 16 (Hydrodynamik) von *Love*, und 20 (Hydraulik) von *Forchheimer* behandelt ist. Handelt es sich indes um grosse Druckdifferenzen und Geschwindigkeiten<sup>30)</sup>, so ist die Veränderlichkeit des Volumens von grossem Einfluss auf die Bewegungserscheinungen. Der Umstand, dass diese Druck- und Volumen-Änderungen nur im Zusammenhalt mit den thermischen Vorgängen in dem Gase oder Dampfe richtig beurteilt werden können, gab die Veranlassung dazu, diesen Abschnitt in Band V in die Wärmetheorie einzuordnen, während derjenige Teil, der sich mit den mässigen Geschwindigkeiten befasst, die sogenannte Aérodynamik, sich als Artikel 17 von *Finsterwalder* in Band IV bei den hydrodynamischen Abhandlungen befindet.

Viele von den hier behandelten Aufgaben gehen in der Problemstellung, wie in der Art der Behandlung völlig parallel mit entsprechenden Aufgaben der Hydraulik. An derartigen Stellen des Textes finden sich Hinweise auf die entsprechenden Abschnitte des Artikels von *Forchheimer*.

Mit Ausnahme von Nr. 22 beziehen sich die nachstehend zu behandelnden Aufgaben nur auf *stationäre* Bewegungen; die Ergebnisse sind indes ohne grossen Fehler auch für langsam veränderliche Bewegungen verwendbar<sup>31)</sup>, wie sie sich z. B. beim Ausströmen aus einem Gefäß mit einer nicht zu grossen Öffnung ergeben.

29) Zur Illustration dieser Bemerkung sei erwähnt, dass für Luft zur Erzeugung einer Geschwindigkeit von  $40 \frac{\text{m}}{\text{sec}}$  eine Druckdifferenz von 1% des absoluten Druckes genügt; die entsprechende Dichtigkeitsdifferenz ist dann (unter Zugrundelegung der Adiabate) 0,7 %. Rechnet man statt mit der veränderlichen Dichte mit einer mittleren konstanten Dichte, so wird bei der obigen, etwa einem starken Sturme entsprechenden Geschwindigkeit dieser Fehler gegenüber anderen, schwerer zu berücksichtigenden Einflüssen ganz bedeutungslos.

30) Eine Geschwindigkeit oder Druckdifferenz kann als gross oder klein angesehen werden, je nachdem sie im Vergleich mit der Schallgeschwindigkeit bzw. mit dem absoluten Druck in Betracht kommt oder nicht.

31) Als langsam veränderlich kann eine Bewegung so lange gelten, als  $\frac{\partial w}{\partial t}$

Die *Helmholtz'schen Wirbelgesetze*<sup>32)</sup>, insbesondere der Satz, dass eine anfänglich ruhende Flüssigkeitsmasse sich dauernd wirbelfrei bewegt, sind unter Annahme der Reibungslosigkeit auch auf Gase anwendbar; ausgenommen sind allerdings diejenigen Bewegungsformen, bei denen endliche Drucksprünge<sup>33)</sup> auftreten. Diese Überlegung ist von Nutzen, wenn man sich Rechenschaft darüber ablegen will, in wie weit man berechtigt ist, die Aufgaben über Gasströmung — wie das bisher durchaus üblich war — als eindimensionale Probleme zu behandeln<sup>34)</sup>. Man kann die Sache so auffassen, dass man aus der ganzen Strömung einen „Stromfaden“, etwa den mittelsten, willkürlich zur Behandlung herausgreift, und hernach Druck und Geschwindigkeit für die korrespondierenden (im selben „Querschnitt“ gelegenen) Punkte der übrigen Stromfäden gleich den gefundenen Werten setzt. Für ein Rohr von veränderlichem Querschnitt enthalten die hierdurch begangenen Vernachlässigungen bei Wirbelfreiheit die Krümmung der Rohrwand in der Strömungsrichtung in der ersten Potenz, die Neigung der Rohrwand gegen die Achse in der zweiten Potenz. Bei den turbulenten Bewegungen<sup>35)</sup>, die bei längeren Rohren die Regel bilden, ist man von vornherein zur Einführung von Mittelwerten gezwungen, so dass man hier von selbst auf das eindimensionale Problem geführt wird.

**16. Allgemeine Theorie der stationären Strömungen.** — *Problemstellung.* Eine zusammendrückbare („elastische“) Flüssigkeit sei in stationärer Bewegung begriffen. Untersucht wird der Bewegungszustand eines mittleren Stromfadens, der als Repräsentant für alle übrigen Stromfäden betrachtet wird. Es soll, unter Berücksichtigung der Wirkung von äusseren Kräften, von Strömungswiderständen und Wärmemiteilung durch die Wandungen, das Verhalten von Druck, Volumen und Geschwindigkeit in der strömenden Flüssigkeit untersucht werden, unter der Voraussetzung, dass für irgend einen Querschnitt diese Grössen ( $p, v, w$ ) gegeben sind. Die thermodynamischen Eigenschaften der Flüssigkeit werden dabei als gegeben vorausgesetzt, ebenso die — meist durch feste Wände gebildete — Begrenzung des Flüssigkeitsstromes.

---

gegen  $w \frac{\partial w}{\partial x}$  u. s. w. und  $gv \frac{\partial p}{\partial x}$  u. s. w. (Euler'sche Gleichungen IV 15, 8) nicht in Betracht kommt.

32) IV 16, 3, auch 2, (*Love*).

33) Vgl. Nr. 20 u. IV 19, 11 (*Zemplén*).

34) Diese Behandlungsart ist auch hier in Nr. 16—20 festgehalten.

35) IV 15, 17 (*Love*).

Zur Behandlung des vorstehenden Problems dienen die im Folgenden zu gewinnenden Gleichungen.

Im stationären Strömungszustand muss durch jeden Querschnitt des Stromes in der Zeiteinheit dasselbe Flüssigkeitsgewicht  $G$  hindurchtreten; es muss also sein:

$$(a) \quad \frac{F \cdot w}{v} = G = \text{const.}$$

(kinematische oder Kontinuitäts-Gleichung).

Die Aussage, dass jedes Massenelement in der Bewegungsrichtung nach Massgabe der dort wirkenden äusseren Kräfte beschleunigt wird, führt zu der mechanischen Gleichung:

$$(b) \quad \frac{w dw}{g} + v dp + dh + dz = 0.$$

Hierin bedeutet  $dh$  eine der Schwererichtung entgegengesetzte, also nach oben positive Höhenveränderung,  $dz$  einen durch Reibung u. dgl. verursachten Bewegungswiderstand, gemessen durch die sog. Widerstandshöhe. Die einzelnen Terme der Gl. (b), wie auch der folgenden Gleichungen stellen Energieänderungen (Arbeiten) pro Gewichtseinheit des Gases vor.

Als dritte Gleichung hat man die Aussage, welche der erste Hauptsatz der Thermodynamik (Gl. 3, p. 243) für den Zustand im Innern des Massenelements liefert. Zu beachten ist dabei, dass die Widerstandsarbit  $dz$  in Gl. (b) hier als zugeführte Wärme neben der von aussen zugeführten Wärme  $dq$  wieder auftritt. Die Wärmegleichung lautet also:

$$(c) \quad dq + dz = du + pdv.$$

Durch Verbindung von Gl. (c) mit (b) erhält man die Gleichung

$$du + d(pv) + \frac{w dw}{g} + dh = dq,$$

die integriabel ist und in dieser Form:

$$(d) \quad u + pv + \frac{w^2}{2g} + h = \text{const.} + q$$

als Gleichung der Gesamtenergie angesprochen werden darf. (Mit  $G = F \frac{w}{v}$  multipliziert, giebt die linke Seite der Gl. den gesamten sekundlichen Energietransport durch den Querschnitt  $F$ ;  $Gq$  ist dabei die bis zum Querschnitt  $F$  dem Gas zugeführte Wärme.) Die Widerstandsarbit  $z$  kommt in dieser Gleichung nicht vor, da die verschwundene Arbeit als Wärme in der Gesamtenergie enthalten bleibt.

Durch Einführung der „Erzeugungswärme“  $i = u + pv$  (thermo-

dynam. Potential  $\tilde{\chi}$ , in Art. V 3)<sup>36)</sup> gewinnt Gl. (d) die im folgenden gebrauchte, etwas einfachere Gestalt

$$i + \frac{w^2}{2g} + h = \text{const.} + q.$$

Ist von der strömenden Flüssigkeit das Gesetz der inneren Energie  
 $u = f(p, v)$

bekannt, ferner das Gesetz für den Bewegungswiderstand  $z$  und die Wärmemiteilung  $q$ , so reichen die Gleichungen (a) bis (d) aus, um für vorgegebene geometrische Verhältnisse der Strömung (Angabe über  $F$  und  $h$  an jeder Stelle des Stromfadens) die Lösung des Problems völlig bestimmt zu machen, falls ein Anfangszustand ( $p_0, v_0, w_0$ ) oder äquivalente Daten gegeben sind. Wird die Wärmemiteilung als von Temperaturdifferenzen abhängig dargestellt, so muss zur Festlegung der Temperatur in der strömenden Flüssigkeit noch die „Zustandsgleichung“

$$F(p, v, T) = 0$$

hinzugenommen werden.

Die vorstehende strenge Grundlegung des Problems findet sich — allerdings nicht genau in obiger Fassung, und gleich für permanente Gase spezialisiert — bei *F. Grashof* 1863<sup>37)</sup>). Ausführliche Darstellungen finden sich in *Grashof*, Masch.-L. § 75; *Zeuner*, Therm. § 40.

Wirklich durchgeföhrte Rechnungen mit diesen allgemeinen Voraussetzungen existieren nicht. Die Höhenunterschiede  $h$ , die praktisch sehr wenig Bedeutung besitzen, sind durchweg vernachlässigt. Meist bleibt auch die Wärmemiteilung unberücksichtigt. (Eine Lösung mit Wärmeleitung bei Rohrleitungen von konstantem Querschnitt giebt *Grashof*<sup>38)</sup>, eine Behandlung des Ausflussproblems *Fliegner*<sup>39)</sup>).

Eine graphische Darstellung der in Gl. (b) bis (d) enthaltenen Beziehungen, die sich zuerst bei *Zeuner*<sup>40)</sup> findet, möge in der etwas veränderten Fassung, die ihr *Stodola*<sup>41)</sup> und *Büchner*<sup>42)</sup> gegeben haben, hier Erwähnung finden.

36) Vgl. p. 243, Ziff. 5, ferner p. 254 und 260.

37) „Über die Bewegung der Gase im Beharrungszustande in Röhrenleitungen und Kanälen“, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 7 (1863), p. 243, 273, 335.

38) Masch.-L. § 109 u. 115.

39) Civiling. 28 (1877), p. 433.

40) Civiling. 17 (1871), p. 71.

41) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 47 (1903), p. 1 u. f. = Dampfturb. § 21 u. 22 (§ 2 u. 3).

42) Zur Frage der Laval'schen Turbinendüsen. Diss. Dresden 1903 = 19\*

In Fig. 53 soll in einem  $p$ - $v$ -Koordinatensystem die Geschwindigkeitserzeugung in einem Gase (oder Dampfe) verfolgt werden, das von dem Zustand  $p_1, v_1$ , wo die Geschwindigkeit  $w = 0$  ist, beginnend, längs der Kurve 1-2 expandiert. Höhendifferenzen und Wärmemiteilung sollen ausser Betracht bleiben. Gleichung (b) und (d) lauten somit in der Integralform

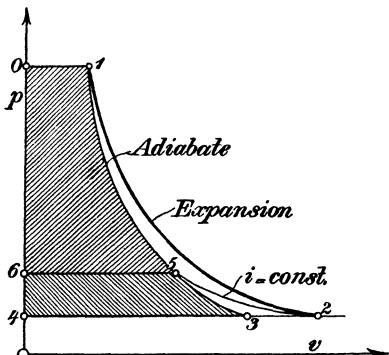


Fig. 53.

$$(b') \quad \frac{w^2}{2g} = \int_{\frac{1}{2}}^1 v dp - z;$$

$$(d') \quad \frac{w^2}{2g} = i_1 - i_2.$$

Zieht man durch 1 eine Adiabate bis zum Druck  $p_2$  herab (1-3), so hat man, da diese das Zustandsgesetz bei widerstandsloser Bewegung ist (vgl. den nächsten Abschnitt), in der Fläche 0-1-3-4-0 ein Mass für die verfügbare kinetische Energie:

$$(b'') \quad \frac{w'^2}{2g} = \int_{\frac{1}{2}}^1 v dp.$$

Die wirklich erreichte kinetische Energie ergibt sich, wenn man durch 2 eine Kurve  $i = \text{const.}$  bis zum Schnittpunkt 5 mit der Adiabate legt; nach (d') und (b'') wird sie durch die Fläche 0-1-5-6-0 dargestellt. Somit repräsentiert die Fläche 5-6-4-3-5 den durch die Widerstände verursachten Energieverlust.

Durch Vergleich von (b') mit (b'') findet man, dass die Widerstandsarbeit  $z$  durch die Fläche 1-2-4-6-5-1 dargestellt ist; dass diese Fläche um den nicht schraffierten Teil 1-2-3-1 grösser ist als die des Energieverlustes, ist damit zu erklären, dass ein Teil der in Wärme verwandelten Widerstandsarbeit zur weiteren Expansion nutzbringend Verwendung findet.

Eine ähnliche Darstellung lässt sich in Temperatur-Entropiekordinaten (dem sog. Wärmediagramm) durchführen (Fig. 54). Die Flächen  $\infty-1-1'-\infty$  und  $\infty-2-2'-\infty$  stellen  $i_1$  und  $i_2$  dar, 1-3 ist die Adiabate, die verfügbare Energie  $\frac{w'^2}{2g} = i_1 - i_3$  ist durch  $\infty-1-3-\infty$  dargestellt, der Energieverlust durch 1'-3-2-2'-1', die Widerstandsarbeit  $z$  durch 1'-1-2-2'-1'.

Noch einfacher, aber weniger eindrucksvoll wird die Darstellung im  $i$ - $s$ -System (Fig. 55); die Strecke 1-3 stellt die verfügbare, 1-5 die erreichte kinetische Energie, 5-3 den Verlust dar.

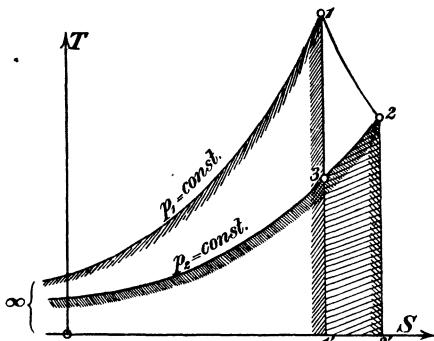


Fig. 54.

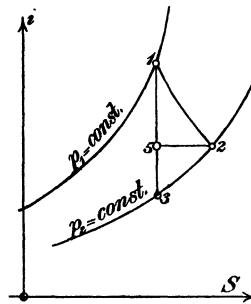


Fig. 55.

Ist am Ende des Strömungsvorgangs die Geschwindigkeit wieder  $= 0$ , so ist nach (d')  $i_1 = i_2$ . Dies ist die Beziehung, welche beim Überströmen mit Vernichtung der Strömungsgeschwindigkeit eintritt (vgl. Nr. 22).

**17. Bewegung ohne Widerstände und Wärmemitteilung.** Gleichung (c) lautet hier:  $du + pdv = 0$ ; sie liefert mit  $u = f(p, v)$  einfach das Gesetz einer adiabatischen Zustandsänderung:

$$v = \varphi(p, p_1, v_1),$$

hiermit wird Gl. (b) integriabel; es wird

$$(b_1) \quad \frac{w^2 - w_1^2}{2g} = \int_{p_1}^p v dp;$$

$p_1, v_1, w_1$  sind dabei die Werte von  $p$ ,  $v$  und  $w$  in einem gegebenen Anfangsquerschnitt. Gleichung (a) ordnet jetzt mit Hilfe der vorstehenden Beziehungen jedem Querschnitt  $F$  eine bestimmte Geschwindigkeit und einen bestimmten Druck zu.

Ist  $p_1$  der Druck in dem Raum, von dem die Flüssigkeitsströmung ausgeht, und kann dort  $w_1^2 = 0$  gesetzt werden, so wird

$$\frac{w^2}{2g} = \int_p^{p_1} v dp.$$

Betrachtet man für diesen Fall den Verlauf des Strömungsquerschnitts  $F = \frac{Gv}{w}$ , der zu einem bestimmten sekundlichen Gewicht  $G$  gehört, als

Funktion von  $p$ , so findet man, dass nicht nur für  $p = p_1$  (wegen  $w = 0$ ), sondern auch für  $p = 0$  (wegen  $v = \infty$ )  $F = \infty$  ist (vgl. Fig. 56). Für das zwischen beiden Grenzen liegende Minimum von  $F$  findet man die Bedingung

$$w^2 = -gv^2 \cdot \frac{dp}{dv} = \frac{dp}{d\rho},$$

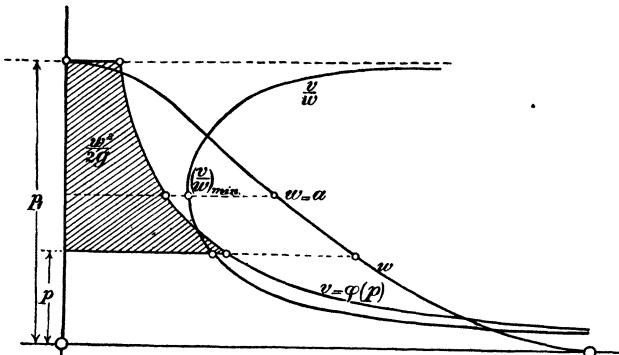


Fig. 56.

wo  $\rho$  die Dichte ist. Diese Gleichung besagt nichts anderes, als dass die Geschwindigkeit im engsten Querschnitt des Stromfadens gleich der dem dortigen Zustande entsprechenden Schallgeschwindigkeit  $a = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}}$ <sup>43)</sup> ist.

Dieses Ergebnis scheint zuerst von *Hugoniot*<sup>44)</sup> allgemein bewiesen worden zu sein, nachdem es etwas früher *O. Reynolds*<sup>45)</sup> für permanente Gase als zutreffend erkannt hatte.

Der innere Grund dieses eigenartigen Resultates lässt sich etwa folgendermassen einsehen: Eine mässige Druckschwankung irgend welcher Art rollt in einem cylindrischen Rohr mit Schallgeschwindigkeit über die darin befindliche Flüssigkeit hinweg; lässt man die Flüssigkeit mit Schallgeschwindigkeit fliessen, so wird es dadurch möglich, dass die Druckdifferenzen an Ort und Stelle stehen bleiben.

Da man den Stromfaden an der engsten Stelle (Stetigkeit von  $\frac{dF}{dx}$  vorausgesetzt) als Cylinder ansehen darf, fordern hier die stationären Pressungsunterschiede eine Strömungsgeschwindigkeit gleich der Schallgeschwindigkeit.

Nach dem Vorstehenden giebt es für jeden Querschnitt, der

43) Vgl. Encyk. IV, Art. 24 Akustik, von *Lamb*.

44) Paris C. R. 103 (1886), p. 1178.

45) Phil. Mag. V, 21 (1886), p. 185. = Pap. II, p. 311.

grösser ist, als der engste Querschnitt, je zwei Werte von  $p$  und  $w$ . Für den Verlauf von  $p$  ist dies in Fig. 57 angedeutet (die stark gezeichneten Linien). Welche Kombination der Kurvenzweige in einem bestimmten Fall eintreten wird, richtet sich nach dem Druck an den Enden des Rohres.

Untersucht man für eine fest vorgegebene Röhre die den verschiedenen Strömungsvorgängen mit gleichem  $p_1$  und  $v_1$  entsprechende sekundliche Ausflussmenge  $G$ , so zeigt sich als Folgerung aus dem Vorstehenden, dass diese einen Grösstwert erreicht, wenn im engsten Querschnitt Schallgeschwindigkeit eintritt.

Verschiedene Druckverteilungen, die kleineren Werten von  $G$  entsprechen, sind in Fig. 57 durch die dünn ausgezogenen Linien dargestellt. Die gestrichelten Linien beziehen sich auf Ausflussmengen grösser als  $G_{\max}$ ; sie führen nicht von einem Rohrende zum andern, entsprechen daher keiner hier möglichen Strömung.

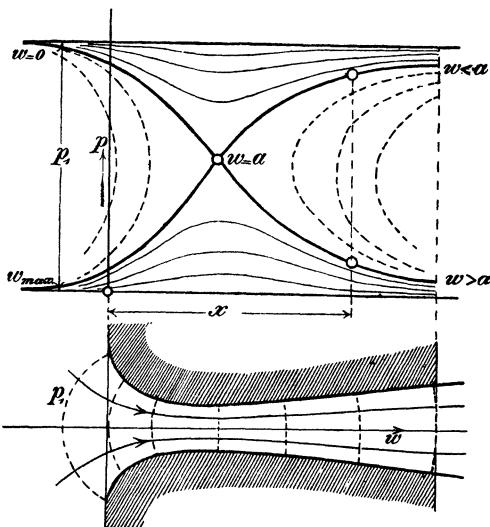


Fig. 57.

**18. Ausströmen aus Öffnungen und Mundstücken.** Die Beantwortung der Frage, welche Luftmenge bei vorgegebener Druckdifferenz pro Zeiteinheit durch eine gegebene Öffnung hindurchtritt, entspricht einem alten Bedürfnis der Technik. Dies ist offenbar der Grund dafür, dass sich die älteren Arbeiten aus dem Gebiete des vorliegenden Referates gerade um diese Frage gruppieren. Es mag also wohl passend erscheinen, an dieses Thema eine Schilderung der historischen Entwicklung der hier auftretenden Gedankenreihen anzuknüpfen.

Die älteste Notiz über den Ausfluss „elastischer Flüssigkeiten“ scheint bei *Daniel Bernoulli*<sup>46)</sup> 1738 zu stehen. Er gibt die Anweisung, die Berechnung wie bei einer inkompressiblen Flüssigkeit vorzunehmen; die Geschwindigkeit sei zu setzen:

46) *Hydrodynamica*, Strassburg 1738, p 224.

$$w = \sqrt{2g(p_1 - p_2)v_1};^{48)}$$

die Ausflussmenge wird mit  $G = F \cdot \frac{w}{v_1}$  berechnet. Diese Berechnungsweise, der die Vorstellung zu Grunde lag, dass die Geschwindigkeit gemäss dem Torricelli'schen Theorem einfach durch die im Ausflussgefäß „vorhandene“ Druckhöhe  $h = v_1(p_1 - p_2)$  erzeugt werde, und dass die Geschwindigkeitserzeugung für jedes Teilchen plötzlich beim Verlassen des Gefäßes erfolge, findet sich bei d'Alembert<sup>49)</sup> und anderen wieder; sie schien auch durch verschiedene Versuchsreihen<sup>50)</sup>, die freilich alle mit kleinen Pressungen angestellt waren, bestätigt zu werden. Erst Navier<sup>51)</sup> fand 1829 den richtigen Weg, die unter allmählicher Expansion des Gases stattfindende Geschwindigkeitserteilung mit Hilfe von Differentialbetrachtungen zu berechnen. Er besitzt die Beziehung (b) in ihrer einfachsten Form (vgl. p. 293) und erhält aus ihr mit der Annahme, dass der Druck in der Mündung gleich dem äusseren Druck  $p_2$  ist, unter Voraussetzung des Mariotte'schen Gesetzes:

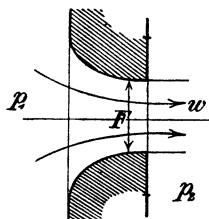


Fig. 58.

$pv = C$  für eine der Fig. 58 entsprechende Mündung

$$G = \frac{Fw}{v_2} = \frac{F}{v_2} \sqrt{2gC \log \frac{p_1}{p_2}}.^{52)}$$

Er diskutiert die Gleichung nach verschiedenen Richtungen, zeigt auch, dass sie für sehr kleine Pressungsunterschiede in die bei inkompressiblen Flüssigkeiten gebräuchliche übergeht. Er findet auch bereits, dass (für konstantes  $G$ ) der Querschnitt  $F$  als Funktion von  $p$  ein Minimum besitzt, zieht aber daraus falsche Schlussfolgerungen. Des

48) Im folgenden bezeichnet der Index 1 immer die Zustände in dem Raume, aus dem die Flüssigkeit ausfliesst; der Index 2 die Zustände in dem Raume, in den sie eintritt.

49) *Traité de l'équilibre et du mouvement des fluides*, Paris 1744, p. 165 u. f.

50) Die bemerkenswerteren Arbeiten über Ausflussversuche bei geringem Überdruck sind *G. Schmidt*, Ann. Phys. Chem. (1) 66 (1820), p. 39; *Lagerhjelm*, Stockholm Akad. 1822; Bericht hierüber von *Girard*, Journ. génie civil 1829; *K. L. Koch*, Versuche über die Geschwindigkeit aussströmender Luft, Göttingen 1824; Bericht hierüber von *G. Schmidt*, Ann. Phys. Chem. (2) 2 (1824), p. 39; *Aubuisson*, Ann. des mines 13 (1826), p. 483; *H. Buff*, Ann. Phys. Chem. (2) 37 (1836), p. 277 u. 40 (1837), p. 14; (Neuberechnung der *Koch'schen* Versuche und Bericht über eigene Versuche).

51) *Mémoire sur l'écoulement des fluides élastiques*, Paris, Mém. de l'Acad. 9 (1830), p. 311.

52) Die sehr verschiedenen Formelbezeichnungen und Bezugsgrössen sind überall in die unsrigen umgeschrieben.

weiteren werden nach den Methoden der Hydraulik Ausströmung aus Öffnungen in dünner Wand, Energieverluste durch plötzliche Erweiterung und Kontraktion in Rohren, und ähnliches behandelt.

Um einen grossen Schritt wurde die Theorie zehn Jahre später, 1839, von den Ingenieuren *B. de Saint-Venant* und *L. Wantzel*<sup>53)</sup> gefördert. Sie berücksichtigen durch Verwendung des *Laplace-Poisson*-schen Adiabatengesetzes  $p v^x = \text{const.}$  die bei der Expansion eintretende Abkühlung des Gases und erhalten so die Formeln:

$$w = \varphi \sqrt{\frac{2g\kappa}{\kappa-1} p_1 v_1 \left(1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right)},$$

$$G = \mu F_0 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1}{\kappa}} \sqrt{\frac{2g\kappa}{\kappa-1} \frac{p_1}{v_1} \left(1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}\right)}$$

( $\varphi$  und  $\mu$  sind durch Versuche zu ermittelnde Korrektionsziffern). *De Saint-Venant* und *Wantzel* diskutieren die Beziehungen und finden, dass  $G$  als Funktion von  $p_2$  (bei festgehaltenem  $p_1$  und  $\mu$ ) ein Maximum bei dem Werte

$$p' = \left(\frac{2}{\kappa+1}\right)^{\frac{\kappa}{\kappa-1}} \cdot p_1$$

besitzt. Der Gedanke, dass es widersinnig ist, dass die Ausflussmenge abnehmen soll, wenn der Druck auf der Ausströmseite erniedrigt wird, führt sie auf den Gedanken, dass der Druck  $p$  in der Mündung bei grösseren Druckdifferenzen höher sein müsse, als der Aussendruck  $p_2$ , und jedenfalls nie unter den eben definierten Wert  $p'$  heruntersinken könne. Ihre Experimente (Einströmen der Luft in den Recipienten einer Luftpumpe) zeigen, obwohl die Messungen wegen Nichtbeachtung der auftretenden Temperaturdifferenzen mangelhaft sind, diese Annahmen bestätigt. (Zwischen  $p_2 = 0$  und  $p_2 = 0,4 p_1$  war die Ausflussmenge konstant, nahm dann bei grösserem  $p_2$  erst langsam, dann rascher ab.) Spätere Versuche von 1843<sup>54)</sup> an einem Dampfkessel gaben ähnliche Resultate.

Die Arbeit von *de Saint-Venant* und *Wantzel* geriet merkwürdiger Weise wieder in Vergessenheit. Zum Teil war daran wohl die schroffe Ablehnung schuld, welche ihr von *Poncelet*<sup>55)</sup> zu Teil wurde, der, auf Versuche von *Pecqueur* gestützt, die alte *Bernoulli'sche Hypothese*

53) Mémoire et expériences sur l'écoulement de l'air, Journ. éc. polyt. 27 (1839), p. 85.

54) Paris C. R. 18 (1843), p. 1140.

55) Paris C. R. 21 (1845), p. 178; Replik und Duplik p. 366 u. 387.

verteidigte. Ein anderer Grund mag darin liegen, dass *de Saint-Venant* und *Wantzel* zur Diskussion ihrer Versuchsergebnisse nicht ihre rationelle Formel verwendeten, sondern aus ihnen eine ziemlich willkürliche empirische Formel ableiteten.

Die rationellen Formeln für  $w$  und  $G$  wurden erst 1855 von *Jul. Weisbach*<sup>56)</sup> wieder gefunden und führten lange seinen Namen. *M. Herrmann*<sup>57)</sup> diskutierte 1860 das Maximum von  $G$  und deutete es, wie *de St. Venant* und *Wantzel*: der Mündungsdruck sinkt nie unter  $p'$  herab und die Geschwindigkeit steigt erst ausserhalb der Mündung unter Ausdehnung des Strahls auf den  $p_2$  entsprechenden Wert.

In derselben Zeit (1856) kamen — wieder unabhängig von den bisherigen — *W. Thomson* und *Joule*<sup>58)</sup> von der Seite der Thermodynamik her zu einer Lösung des Ausflussproblems. Sie besitzen die Gleichung (d) in der auch bei beliebigen Widerständen gültigen Form

$$\frac{w^2}{2g} = u_1 - u_2 + p_1 v_1 - p_2 v_2 = \frac{\gamma_p}{A} (T_1 - T_2)$$

und gewinnen hieraus ebenfalls die Formeln für  $w$  und  $G$  bei adiabatischer Expansion; sie bemerken dabei auch das Maximum von  $G$ .

Inzwischen war auch das adiabatische Ausströmen des Wasserdampfes in Angriff genommen. Nach der ersten Theorie von *Redtenbacher*<sup>59)</sup>, 1855, die wegen fehlender Berücksichtigung der Condensation im expandierenden Dampf unrichtig war, wies 1860 *F. Grashof*<sup>60)</sup> auf den richtigen Weg. Durchgeführt wurde die Rechnung auf Grund unserer Formel (d) aus den Gesetzen für nasse Dämpfe (vgl. Nr. 6) von *G. Zeuner* 1863<sup>61)</sup>. Er erhält

$$A \frac{w^2}{2g} = \frac{x_1 \lambda_1}{T_1} (T_1 - T_2) + q_{p_1} - q_{p_2} - T_2 (s''_1 - s''_2) + A v'' (p_1 - p_2), \quad ^{62)}$$

wofür er für Überschlagsrechnungen noch die Näherungsformel

$$\frac{w^2}{2g} = \frac{x_1 \lambda_1}{A T_1} (T_1 - T_2)$$

angibt.

Das zur Berechnung des Ausflussgewichtes nötige Dampfvolumen wird aus der Gleichung der Adiabate ermittelt. Die Formeln werden

56) Lehrbuch der Ingenieur- und Maschinenmechanik, 3. Aufl. 1855, § 431.

57) Zeitschr. d. österr. Ing.-Ver. 12 (1860), p. 34.

58) London Proc. Roy. Soc. 8 (1856), p. 178.

59) Gesetze des Lokomotivbaues, Mannheim 1855, p. 34.

60) Zeitsch. d. Ver. deutsch. Ing. 4 (1860), S. 95.

61) Das Lokomotivblasrohr, Zürich 1863, p. 76 u. f.

62) In dieser Weise findet sich die Formel erst etwas später in der 2. Aufl. der „Grundzüge“, p. 411.

für den Ausfluss von trocken gesättigtem Dampf, sowie von heissem Wasser (Kesselwasser)<sup>63)</sup> spezialisiert und durch Tabellen erläutert. Für letzteres findet er das merkwürdige Resultat, dass für Ausströmen in die Atmosphäre das sekundliche Ausflussgewicht für 1 qcm Öffnung fast unabhängig vom Kesseldruck ungefähr 0,11 kg betrage<sup>64)</sup>.

Die Theorie des Ausströmens wurde nach der thermodynamischen Seite hin weiter gefördert von *Grashof*, der 1863 in der bereits zitierten grundlegenden Arbeit<sup>67)</sup> den Einfluss der durch die Widerstände hervorgerufenen Erwärmung des Gases richtig einschätzen lehrte, des weiteren von *Zeuner* 1871 in seiner „Neuen Darstellung der Vorgänge beim Ausfluss der Gase und Dämpfe aus Gefäßmündungen“<sup>66)</sup>. *Zeuner* berücksichtigt hier (bei Luft) den Einfluss der Widerstandsarbeit unter der Annahme, dass sie der Temperatursenkung, d. h. dem Zuwachs der kinetischen Energie proportional wäre:

$$dz = \xi d\left(\frac{w^2}{2g}\right) = \xi \frac{\gamma_p}{A} dT \quad (\text{vgl. p. 298}).$$

Er erhält so als Gesetz der Zustandsänderung statt  $p v^\alpha = \text{const.}$  die Beziehung  $p v^n = \text{const.}$ , worin der „Ausflussexponent“  $n$  mit dem Widerstandskoeffizienten  $\xi$  durch die Gleichung

$$n = \frac{(1 + \xi)\kappa}{1 + \xi\kappa}$$

zusammenhängt. Das Ausflussgewicht ergibt sich hiernach zu

$$G = \alpha F_0 \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{1}{n}} \sqrt{\frac{2g\kappa}{\kappa-1} \cdot \frac{p_1}{v_1} \left(1 - \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{n-1}{n}}\right)}.$$

Der Koeffizient  $\alpha$  ist dabei durch den Zusammenhang zwischen dem freien Strahlquerschnitt  $F$  und dem Mündungsquerschnitt  $F_0$  gegeben:  $F = \alpha F_0$ . *Zeuner* empfiehlt unterhalb

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{n+1}{2}\right)^{\frac{n}{n-1}} \quad (\text{kritisches Druckverhältnis}),$$

bei gut abgerundeten Mündungen  $\alpha = 1$  zu setzen. Bei grösserem Druckverhältnis ist  $\alpha > 1$  und es wird hierfür  $G$  unabhängig vom Aussendruck gleich dem Maximalwert

$$G = \alpha' F_0 \left(\frac{2}{n+1}\right)^{\frac{1}{n-1}} \sqrt{\frac{2g\kappa}{\kappa-1} \cdot \frac{n-1}{n+1} \cdot \frac{p_1}{v_1}},$$

63) Zuerst im Civilingenieur 10 (1864), p. 87.

64) Neuere Untersuchungen führen zu andern Ergebnissen. Vgl. hierzu den Schluss dieser Nummer.

65) Civiling. 17 (1871), p. 71.

worin der neue Koeffizient  $\alpha'$  für abgerundete Mündungen = 1 zu setzen ist. Für gesättigte Dämpfe, sowie auch für überhitzte schlägt er denselben Rechnungsgang vor<sup>66)</sup>. Es ist dazu nur nötig, für die adiabatische Expansion einen mittleren Exponenten  $\alpha$  anzunehmen. Für gesättigten Wasserdampf giebt er an:  $\alpha = 1,035 + 0,10 x_1$ , wo  $x_1$  die spezifische Dampfmenge beim Druck  $p_1$  ist.

Für Ausfluss von trocken gesättigtem Dampf erhält man aus obiger Formel, wenn man das Volumen  $v_1$  durch den Druck ausdrückt ( $pv^{1,063} = \text{const.}$ ), nach *Grashof*<sup>67)</sup> die einfache Beziehung

$$G/\alpha' F_0 = Cp^{0,96965};$$

die Konstante  $C$  ist für  $\xi = 0$ , wenn  $F_0$  in  $m^2$ ,  $p$  in  $\text{kg}/\text{m}^3$ ,  $G$  in  $\text{kg}/\text{sec}$  gemessen wird,  $C = 0,02018$ .

Inzwischen waren von Verschiedenen *Versuche* zur Prüfung der Theorie und zur Gewinnung von Korrektionskoeffizienten unternommen worden.

Voranzustellen sind die vorzüglichen *Versuche Weisbach's* von 1856, über die er 1859<sup>68)</sup> berichtet, deren Zahlenmaterial er aber erst 1866<sup>69)</sup> ausführlich mitgeteilt und bearbeitet hat. Seine Versuche, mit in einem Kessel komprimierter Luft angestellt, waren dadurch wesentlich vollkommener als die der früheren Experimentatoren, dass *Weisbach* bei den Druckablesungen, aus denen die Ausflussmengen bestimmt wurden, jedesmal den Ausgleich der bei der Expansion entstehenden Temperaturdifferenzen abwartete. Ein Teil seiner Versuchsergebnisse, die sich auf sehr verschiedene Arten von Mündungen, mit und ohne Ansatzrohr, beziehen, wurde von *Grashof*<sup>70)</sup> einer verbesserten Neuberechnung unterzogen. Die Änderung des Ausflussgesetzes bei Überschreitung des kritischen Druckverhältnisses war *Weisbach* unbemerkt geblieben, seine Versuche reichten nur eben bis an diese Grenze. Das Verdienst, diese Dinge zuerst einwandfrei nachgewiesen zu haben, gebührt *R. D. Napier*<sup>71)</sup> (1866). Er stellt die Ergebnisse seiner Ausflussversuche mit Wasserdampf (abgerundete Mündungen) in folgenden zwei Formeln zusammen:

66) Vgl. auch die Darstellung in Therm. II, 1. Aufl. § 20 u. 22; 2. Aufl. § 21 u. 23.

67) Masch.-L. § 111.

68) Civiling. 5, p. 1.

69) Civiling. 12, p. 1 u. 77.

70) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 7 (1863), p. 279; Masch.-L. 1875, p. 580.

71) On the velocity of steam and other gases, London 1866; Engineer 23 1867), p. 11.

$$\text{für } p_2 > \frac{1}{2} p_1 \text{ ist } \frac{G}{F_0} = \sqrt{\frac{2g}{1+\xi} \cdot \frac{(p_1 - p_2) p_2}{p_1 v_1}},$$

$$\text{für } p_2 < \frac{1}{2} p_1 \text{ ist } \frac{G}{F_0} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2g}{1+\xi} \frac{p_1}{v_1}}.^{72)}$$

Er hat auch zuerst<sup>73)</sup> den Druck in der Mündung experimentell ermittelt (durch Druckmessung an einer feinen Bohrung in der Ausflussmündung, vgl. Fig. 59) und damit die Annahme von *de Saint-Venant* und *Wantzel*, die er selbst nicht kannte, wohl bestätigt.

Als weitere Versuche über *Luftausfluss* sind vor allem zu nennen die umfangreichen Versuche von *Zeuner* 1871<sup>74)</sup> und *Fliegner* 1874 und 1877<sup>75)</sup>. In der letzteren Arbeit untersucht *Fliegner* auch den Einfluss der Wärmeleitung im Mundstück theoretisch sowohl als auch experimentell, er findet bei einem Mundstück aus Messing den Ausflussexponenten  $n = 1,37$  ( $\xi = 0,077$ ), bei Buchsbaumholz  $n = 1,395$  ( $\xi = 0,027$ ); aus diesen Zahlen schliesst er auf eine bedeutende Wirkung der Wärmeleitung. In sorgfältigen Beobachtungen des Mündungsdruckes  $p_m$  findet er, dass dieser nie unter den „kritischen Druck“ herabgeht, und immer etwas höher als  $p_2$  liegt. Als Näherungsformeln für gut abgerundete Metallmündungen empfiehlt er ( $p$  in  $\text{kg}/\text{m}^2$ ,  $F$  in  $\text{m}^2$ )

$$\frac{G}{F_0} = 0,76 \sqrt{\frac{(p_1 - p_2) p_2}{T_1}} \quad \text{für } p_2 > \frac{1}{2} p_1,$$

$$\frac{G}{F_0} = 0,38 \frac{p_1}{\sqrt{T_1}} \quad \text{für } p_2 < \frac{1}{2} p_1,$$

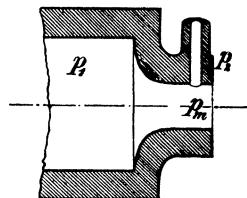


Fig. 59.

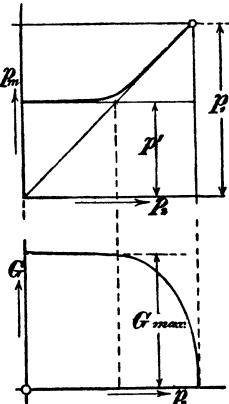


Fig. 60.

In Fig. 60 findet man die Ergebnisse der *Fliegner*-schen Versuche veranschaulicht; es sind die Grössen  $p_m$  und  $G$  in ihrer Abhängigkeit von  $p_2$  bei festgehaltenem  $p_1$  dargestellt.

Erwähnenswert sind auch die sorgfältigen Versuche, die *G. A. Hirn* 1884<sup>76)</sup> mit Luft bei gewöhnlichen und höheren Temperaturen, sowie mit Kohlensäure und Wasserstoff angestellt hat. Er liess die Gase aus einem Gasometer

72) So sind die Formeln von *Zeuner* (Therm. II, § 24) umgeschrieben worden.

73) Engineer 28 (1869), p. 287. Vgl. auch *Rankine*, Engineer 28 (1869), p. 352 u. 358 = Civiling. 16 (1870), p. 35.

74) Vorläuf. Bericht Civiling. 20 (1874), p. 1. (Dort ist auch die Priorität von *de Saint-Venant* und *Wantzel* wieder aufgedeckt.) Ausführlicher in Therm. I (1. Aufl.), § 49–51.

75) Civiling. 20, p. 13 und Civiling. 23, p. 443.

76) Brüssel Mem. Acad. Roy. 156 (1886), Nr. 3; Ann. chim. phys. (6) 7

in einen evakuierten Raum einströmen und erreichte dadurch eine sehr einwandfreie Messung der Ausflussmengen. Die *Hirn*'schen Versuche bestätigen die früheren Ergebnisse; sonderbarer Weise glaubte *Hirn* selbst, indem er die Geschwindigkeit auch über das kritische Druckverhältnis hinaus mit der Formel  $w = Gv_2/F'$  berechnete, einen Widerspruch zwischen Theorie und Versuch nachgewiesen zu haben; seine Ansicht wurde von *Hugoniot*<sup>77)</sup> und *Pareny*<sup>78)</sup> 1886 widerlegt.

*Pareny* hat später<sup>79)</sup><sup>80)</sup>, auf den *Hirn*'schen Versuchen fussend, eine empirische Näherungsformel von grosser Allgemeinheit angegeben. Er stellte fest, dass die Ausflussmenge  $G$  in ihrer Abhängigkeit von  $p_2$  (vgl. Fig. 60) sehr nahe durch einen Ellipsenquadranten und dessen horizontale Tangente dargestellt werden kann. Es möge nun das Verhältnis  $(p_1 - p_2)/p_1 = \delta$  und  $(p_1 - p')/p_1 = \delta'$  gesetzt werden ( $p'$  = kritischer Mündungsdruck), ferner sei  $\alpha_0$  der Kontraktionskoeffizient, der der Mündung für Wasserausfluss unter Wasser kommt; dann ist nach *Pareny* für beliebige Mündungen das Produkt  $\delta' \cdot \alpha_0$  eine Konstante, ferner  $G_{\max}$  proportional  $\sqrt{\alpha_0}$ ; die Konstanten werden so bestimmt, dass für  $\alpha_0 = 1$  der adiabatische Ausfluss erhalten wird. Mit

$$\delta' \cdot \alpha = \delta'_0 = 1 - \left( \frac{x+1}{2x} \right)^{\frac{x}{x-1}} \quad (\text{vgl. p. 297})$$

wird

$$\text{für } \delta < \delta': \frac{G}{F} = 2\alpha_0 \sqrt{g\delta'_0 p_1 v_1 \cdot \delta \left( 1 - \frac{\alpha_0}{2} \frac{\delta}{\delta'_0} \right)},$$

$$\text{für } \delta > \delta': \frac{G}{F} = \delta'_0 \cdot \sqrt{2\alpha_0 g p_1 v_1};$$

von den Koeffizienten  $\delta'_0$  und  $\alpha_0$  der vorstehenden Formeln hängt der eine nur von der Gasart ab, der andere nur von der Mündungsform. Neuerdings hat *Pareny* an Hand der *Rateau*'schen Versuche (s. u.) die Anwendbarkeit seiner Formeln für Dampfausfluss gezeigt<sup>81)</sup>. Ferner hat *Boussinesq*<sup>82)</sup> gezeigt, dass — für adiabatischen Ausfluss — eine Reihenentwicklung nach  $\delta$  die *Pareny*'sche Ellipsenformel als zweite, bereits sehr befriedigende Näherung ergibt.

(1886), p. 289; *Recherches expérimentales sur la limite de vitesse que prend un gaz etc.*, Paris 1886.

77) Paris C. R. 102 (1886), p. 1545.

78) Paris C. R. 103 (1886), p. 125.

79) Paris C. R. 113 (1891), p. 184; 116 (1893), p. 1120; 119 (1894), p. 419.

80) Ann. chim. phys. (7) 8 (1896), p. 5.

81) Ann. des mines (10) 2 (1902), p. 403.

82) J. des Mathem. (6) 10 (1904), p. 79.

In neuerer Zeit (1897) hat auch *Zeuner*<sup>83)</sup> Luftausflussversuche mit einem Vakuumkessel gemacht, die ihn zu einer neuen Hypothese geführt haben; besonders Versuche mit grossen Widerständen führen ihn auf die Beziehung, „dass die Luft in den leeren Raum mit der dem Zustande der Luft in der Mündung entsprechenden Schallgeschwindigkeit  $w_s = \sqrt{\frac{2g\kappa}{\kappa+1} p_1 v_1}$  ausströmt, welche Widerstände hierbei auch beim Hinströmen nach der Mündung vorliegen mögen“. Diese Geschwindigkeit ergibt sich aus (d) zu

$$w_s = \sqrt{\frac{2g\kappa}{\kappa+1} p_1 v_1}.$$

Die Ausflussmenge wird hierbei

$$G = F_0 \left( \frac{2}{\kappa+1} \right)^{\frac{1}{n-1}} \sqrt{\frac{2g\kappa}{\kappa+1} \frac{p_1}{v_1}}.$$

Wie *W. Schüle*<sup>84)</sup> nachwies, ist das Maximum der älteren *Zeuner'schen* Formel, die unter dem kritischen Druckverhältnis weiter gelten sollte, grösser als der vorstehende Wert; man kann indes diesen Wert durch verschiedenes  $n$  in beiden Formeln mit dem Maximum zusammenfallen lassen. — *Zeuner's* Versuche ergaben — für Druckverhältnisse über dem kritischen Wert — den Ausflussexponenten  $n$  zu 1,375 bis 1,38; dieses entspricht Werten von  $\xi = 0,065$  bis 0,055.

Über den Ausfluss von *Dampf*<sup>85)</sup> sind nach *Napier* von verschiedenen Versuche angestellt worden. So hat *Zeuner* 1870 Ausflussversuche mit Hilfe eines Injektors (Dampfstrahlpumpe) gemacht (erst 1890 veröffentlicht<sup>86)</sup>). Ferner sind zu erwähnen die Versuche von *C. H. Peabody* und *L. H. Kuhnhardt*<sup>87)</sup> (mit Messung des Mündungsdruckes), von *Parenty*<sup>88)</sup>, von *Rosenhain*<sup>89)</sup> (mit Messung der Reaktion der ausfliessenden Strahlen, bei verschiedenen Mündungen, auch konisch erweiterten Rohren, vgl. Nr. 20), von *Gutermuth* und *Blaess*<sup>90)</sup> (mit verschiedenen Mündungen, Röhren und Düsen, wie sie bei Dampf-

83) Therm. I (2. Aufl.), p. 242 u. 256.

84) *Dingler's Polyt. Journ.* 318 (1903), p. 355, 369 u. 388.

85) Ein zusammenfassender Bericht über ältere Versuche (auch solche mit Luft) findet sich bei *R. Kolster*, *Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing.* 11 (1867), p. 433 u. 711 u. 12, p. 97. Besonders genannt seien die Versuche von *Tremery*, *Ann. des mines* (3) 20 (1841), p. 343 und von *Minary* und *Réval*, *Ann. des mines* (5) 19 (1861), p. 379 (deutsch im *Civiling*. 8 (1862), p. 101).

86) Therm. II, § 25.

87) *Trans. Am. Soc. of Mec. Ing.* 1890; Bericht im *Engineering* 49 (1890), p. 64.

88) *Proc. Instit. of Civ. Ing.* 140 (1900), p. 199.

89) *Phys. Ztschr.* 4 (1902), p. 82; *Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing.* 48 (1904), p. 75 = *Forschungsarb. Heft* 19 (1904), p. 45.

turbinen und bei den Schiebern der Dampfmaschinen in Verwendung stehen). Diesen Versuchen, bei denen die Ausflussmengen durch die kondensierten Wassermengen gemessen wurden, stehen Versuche von A. Rateau<sup>90)</sup> gegenüber, bei denen die Dampfmengen durch die an das Kühlwasser abgegebenen Wärmemengen bestimmt wurden. Durch gleichzeitige Messung der Dampfeuchtigkeit können diese Versuche für besonders zuverlässig gelten; sie liefern das Resultat, dass die Ausflussmengen für abgerundete Mündungen bei grossen Druckunterschieden sehr gut durch die Formeln für verlustlose Strömung dargestellt werden; die Rateau'sche Formel

$$\frac{G}{\alpha'} F_0 = p_1 (0,01904 - 0,00096 \log^{10} p_1),$$

wo  $p$  und  $F_0$  auf Metermass bezogen sind, stimmt sehr genau mit der Grashof'schen Formel p. 300 überein; die älteren Versuche hatten, wohl durch mangelnde Trockenheit des Dampfes entstellt, grössere Werte ergeben. Für mässige Druckunterschiede liegen die Rateau'schen Zahlen bis zu 5% unter den theoretischen Werten.

Bemerkenswert ist auch die von Rateau gefundene Thatsache, dass der Kontraktionskoeffizient für Öffnungen in dünner Wand, dargestellt durch das Verhältnis der hier auftretenden Ausflussmenge zu der bei abgerundeter Öffnung, sowohl für Dampf als auch für Gase (Versuche von Hirn) bis zu Drucken  $p_2 = 0,45 p_1$  herab sehr genau eine lineare Funktion des Druckverhältnisses ist, z. B. für Dampf

$$\alpha_1 = 0,645 + 0,35(p_1 - p_2)/p_1.$$

*Ausfluss von heissem Wasser.* Über den Ausfluss von Wasser aus dem Wasserraum eines Dampfkessels — also Wasser von der dem Druck  $p_1$  entsprechenden Siedetemperatur — wurden von den Ingenieuren Pulin und Bonnin 1890 Versuche angestellt, über die Sauvage<sup>91)</sup> berichtet hat. Die Ergebnisse weichen vollständig von den theoretischen Resultaten Zeuner's<sup>68)</sup> ab, die Ausflussmengen waren 10—12 mal so gross, als die theoretischen. Zeuner<sup>92)</sup> erklärte später die Differenz durch die Annahme einer verzögerten Verdampfung des Wassers, wodurch der Ausflussvorgang sich mehr dem Ausfluss kalten Wassers näherte.

Neuerdings haben unabhängig voneinander A. Rateau<sup>93)</sup> und A. Fliegner<sup>94)</sup> nachgewiesen, dass man unter Beachtung des de Saint-

90) Rev. de mécanique 7 (1900), p. 167; Ann. des mines (10) 1 (1902), p. 5.

91) Ann. des mines (9) 2 (1892), p. 192.

92) Therm., 2. Aufl., § 22.

93) Rev. de mécanique 9 (1901), p. 660 = Ann. des mines (10) 1 (1902), p. 59.

94) Schweiz. Bauztg. 45 (1905), p. 282 und 306.

*Venant-Wantzel'schen* Prinzipes bedeutend höhere Ausflussmengen erhält, als *Zeuner* gefunden hatte. Nach *Fliegner* ergiebt sich z. B. für  $p_1 = 6$  atm (absolut) das Maximum der Ausflussmenge für 1 qem Öffnungsquerschnitt zu 0,42 kg/sec bei einem Mündungsdruck  $p' = 5,4$  atm, während *Zeuner* unter Annahme eines Mündungsdruckes von 1 atm die Zahl 0,108 erhalten hatte.

Beide Autoren zeigen ferner, dass sich noch viel grössere Ausflussmengen ergeben, wenn man annimmt, dass die Temperatur des ausfliessenden Wassers um einige Grade unter dem dem Kesseldruck entsprechenden Siedepunkt liegt; *Rateau* und *Fliegner* verwerten dieses Ergebnis zu einer Erklärung der auch gegen ihre Zahlen noch dreimal grösseren Versuchswerte von *Pulin* und *Bonnin*. *Fliegner* berechnet u. a., dass bei 6 atm Dampfspannung für die Verdreifachung der Ausflussmenge 6° Temperaturniedrigung ausreichend sind. Indes zeigen neue, noch unveröffentlichte Versuche von *J. Adam*<sup>95)</sup>, dass die *Zeuner'sche* Erklärung durch verzögerte Verdampfung die zutreffendere ist. *Adam* findet bei vergleichenden Versuchen mit heissem und kaltem Wasser, dass das Verhältnis der Ausflussmengen von heissem und kaltem Wasser (bei 6 atm) von 0,91 bei Öffnungen in dünner Wand bis auf 0,56 bei kurzer abgerundeter Mündung und weiter auf 0,44 bei einem mässig langen Ansatzrohr herabsinkt.

**19. Strömungswiderstände.** Man pflegt die bei den Strömungsbewegungen auftretenden Widerstände in kontinuierlich verteilte und in konzentrierte einzuteilen, je nachdem es sich um die hemmende Wirkung eines längeren Rohres oder einer örtlichen Unregelmässigkeit (plötzliche Verengung, Erweiterung, Richtungsänderung usw.) handelt. Das übliche Mass für den Widerstand bildet die durch Gl. (b) definierte Widerstandshöhe  $z$ , bezw. ein durch Vergleich mit der Geschwindigkeitshöhe  $w^2/2g$  gewonnener Widerstandscoefficient.

a) Über die *konzentrierten Widerstände* ist, abgesehen von den im vorigen Abschnitt behandelten Ausflusswiderständen, wenig Literatur vorhanden. Ein Versuch, die Vorgänge bei plötzlichen Verengungen und Erweiterungen eines Rohres zu berechnen, findet sich bereits bei *Navier*<sup>94)</sup>. Er glaubt jedoch, die Widerstandshöhe bei plötzlicher Rohrerweiterung einfach, wie bei inkompressiblen Flüssigkeiten<sup>96)</sup>, als *Carnot'schen* Stossverlust

$$z = \frac{(w_1 - w_2)^2}{2g}$$

95) Ausgeführt im Laboratorium für technische Physik zu München.

96) Vgl. Encycl. IV 20, 7 (*Forchheimer*).

setzen zu dürfen. Erst *Grashof*<sup>97)</sup> zeigte 1875, dass man bei kompressiblen Flüssigkeiten im Falle einer plötzlichen Rohrerweiterung

$$z = \frac{(w_1 - w_2)^2}{2g} + p_1(v_1 - v_2) + \int_1^2 pdv$$

setzen müsse. Im besonderen entwickelte er<sup>98)</sup> unter Berücksichtigung der Wärmevorgänge die Formeln für einen Widerstandskoeffizienten, der nach dem Muster der Hydraulik

$$\xi = \frac{2gz}{w^2}$$

gesetzt wird, unter der vereinfachenden Annahme, dass die Zustandsänderung während der Einwirkung des Widerstands als eine Polytrope  $pv^m = \text{const.}$  angenommen werden darf. Mit diesen Formeln unterzieht er einige Versuche von *Weisbach*<sup>68)</sup><sup>99)</sup> über Knieröhren usw. einer Neuberechnung. Er entwickelt auch die Beziehungen für den Widerstand einer plötzlichen Verengung mit darauffolgender Erweiterung und erläutert die ziemlich verwickelten Formeln durch Zahlenbeispiele.

*Anmerkung.* Mit der eben besprochenen Aufgabe ist durch die Art der Behandlung (Anwendung des Satzes von der Bewegungsgrösse<sup>99)</sup>) die Theorie der *Strahlapparate* verwandt. Es gehört zu diesen das Lokomotivenblasrohr (vgl. hierüber die Monographie von *Zeuner*<sup>61)</sup>), ferner das Dampfstrahlgebläse; grosses theoretisches Interesse bietet auch die Dampfstrahlpumpe von *Giffard* (der sogenannte Injektor, dessen wärmetheoretische Analyse auch von *Zeuner*<sup>100)</sup> gegeben worden ist), sowie der Strahlkondensator von *Körting*.

Die Behandlung dieser Dinge musste hier unterbleiben, da eine Anzahl Beziehungen, die besser in die Referate über Hydraulik passen, hierzu hätten erörtert werden müssen. Die Eigenart der vorgenannten Apparate erlaubt fast durchgängig, die wärmetheoretische Bestimmung der in ihnen auftretenden Mischungsvorgänge, ohne Hinzunahme der Dynamik, vorweg zu behandeln. In dynamischer Beziehung unterscheiden sie sich in nichts anderem von den im Artikel IV 21 (*Griessler*) zu behandelnden Strahlpumpen, als dass das Mischungsvolumen nicht gleich der Summe der zuströmenden Volumina ist, sondern sich durch die vorhergehende thermische Untersuchung bestimmt.

97) *Masch.-L.* § 76.

98) *Masch.-L.* § 108.

99) *Encycl.* IV 20, 2b (*Forchheimer*).

100) *Civiling.* 6 (1860), p. 311; vgl. auch p. 322.

b) Die *kontinuierlichen Widerstände* werden hier durchgängig nach dem in der Hydraulik üblichen Ansätze<sup>101)</sup>

$$dz = \xi_1 \frac{w^2}{2g} dx$$

in Rechnung gesetzt;  $dx$  bedeutet dabei ein Längenelement in der Rohraxe gemessen,  $\xi_1$  einen Widerstandskoeffizienten, der zumeist als Funktion des Rohrquerschnitts angesehen wird, manchmal aber als auch von der Geschwindigkeit abhängig betrachtet wird. *Girard*<sup>102)</sup>, *Navier*<sup>51)</sup> und andere setzten, ganz entsprechend den Ansätzen in der Hydraulik  $\xi_1 = \beta \times$  Umfang : Fläche des Querschnitts, also für den Kreisquerschnitt (Durchmesser  $d$ )

$$\xi_1 = \frac{4\beta}{d}.$$

Bezüglich der Werte von  $\beta$  (eine reine Zahl) ergeben die verschiedentlich angestellten Versuchsreihen sehr widersprechende Resultate. Während ältere Experimente<sup>103)</sup> sowie auch neuere von *Zeuner*<sup>104)</sup> für Rohrdurchmesser von  $0,5 \sim 3$  cm  $\beta$  ziemlich konstant =  $0,00594 \sim 0,0064$  ergeben, zeigen andere Versuche merkliche Abhängigkeit vom Durchmesser und von der Geschwindigkeit; die von *Grashof*<sup>105)</sup> neu berechneten Versuche von *Weisbach*<sup>68)</sup><sup>69)</sup>

$$(d = 1 \sim 2,5 \text{ cm}, w = 30 \sim 110 \text{ m/sec})$$

werden gut durch die Formel

$$\beta = \frac{0,0028}{d^{0,36} w^{0,1675}}$$

dargestellt ( $d$  und  $w$  in Metern). Die Versuche an technischen Druckluftleitungen<sup>106)</sup> ( $d = 7 \sim 30$  cm) ergaben  $\beta$  unabhängig von  $w$ , nämlich

$$\beta = \frac{0,00242}{d^{0,81}}.$$

Ein ähnliches Gesetz wurde übrigens auch schon früher (für  $d = 1 \sim 3$  cm) von *Pecqueur*<sup>55)</sup> gefunden:  $\beta = \text{const}/d^{\frac{1}{3}}$ . In den theoretischen Arbeiten über die Strömung mit Widerständen (vgl. hierüber den folgenden Abschnitt), wird  $\xi_1$  ausnahmslos als unabhängig von der Geschwindigkeit, also als Funktion des Durchmessers allein eingeführt.

101) Encycl. IV 20, 4 (*Forchheimer*).

102) Ann. chim. phys. 16 (1821), p. 129 = Ann. Phys. Chem. (2) 2 (1824), p. 59.

103) Vgl. <sup>50)</sup> (*Aubuisson, Buff*), <sup>55)</sup> (*Pecqueur*).

104) Therm. I., 2. Aufl., § 48.

105) Masch.-L., § 106.

106) Eine Zusammenstellung davon findet sich bei *H. Lorenz*, Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 36 (1892), p. 621 u. 835.

**20. Strömung durch Röhren und Düsen**<sup>107)</sup>. Die verlustfreie Strömung durch Röhren von veränderlichen Querschnitt ist bereits in Nr. 17 besprochen. Hier handelt es sich also um das Studium der durch Widerstände beeinflussten Bewegungen. Die kontinuierlichen Widerstände werden in der in voriger Nummer dargelegten Weise in Ansatz gebracht; der Koeffizient  $\xi_1$  pflegt dabei als eine im übrigen beliebige Funktion des Rohrdurchmessers betrachtet zu werden.

Schliesst man Wärmeleitung aus<sup>108)</sup>, so lauten die Grundgleichungen (a), (b) und (d) hier:

$$(a) \quad Gv = Fw,$$

$$(b) \quad w dw + gv dp + \xi_1 \frac{w^2}{2} dx = 0,$$

$$(d) \quad w^2 = 2g(i_1 - i);$$

$i_1$  ist dabei die Erzeugungswärme im Anfangszustand  $p_1 v_1$ , bei welchem  $w = 0$  ist. Ist  $i$  als Funktion von  $p$  und  $v$  gegeben, so lassen sich aus Gl. (a) und (d) bei bekanntem  $p$ ,  $F$  und  $G$  die Grössen  $v$  und  $w$  bestimmen, eine für Auswertung von Versuchen sehr nützliche Beziehung<sup>109)</sup>. Hat man hierdurch  $v$  und  $w$  kennen gelernt, so liefert Gl. (b) Aufschluss über  $\xi_1$ .

Durch Elimination von  $dv$  und  $dw$  kann  $\frac{dp}{dx}$  als Funktion von  $p$ ,  $v$ ,  $\xi_1$  und  $\frac{1}{F} \frac{dF}{dx}$ , oder, nach Vorstehendem, wenn noch  $F$  und  $\xi_1$  als Funktionen von  $x$  gegeben sind, als Funktion von  $p$ ,  $x$  und  $G$  erhalten werden. Für ein gegebenes  $G$  lässt sich also die Aufgabe auf die Lösung einer Differentialgleichung  $\frac{dp}{dx} = f(p, x)$  zurückführen.

Diesen Weg haben H. Lorenz<sup>110)</sup> und L. Prandtl<sup>111)</sup> — unter der vereinfachenden Annahme des Gasgesetzes — beschritten. In seiner allgemeinen Bedeutung scheint er von A. Stodola<sup>112)</sup> zuerst klar erkannt worden zu sein. Auf demselben Gedanken beruht auch das

107) Vgl. hiermit Encycl. IV 20 (*Forchheimer*) 5 b) und d).

108) Auf die *Grashof*'sche Theorie der Luft- und Dampfbewegung in Röhren mit Wärmeleitung ist schon hingewiesen worden<sup>38)</sup>. Die Besprechung der ziemlich verwickelten Rechnungen mag hier unterbleiben, da sich weitere Arbeiten nicht daran angeknüpft haben.

109) Anscheinend unabhängig von Stodola<sup>113)</sup> und Büchner<sup>42)</sup> gefunden; in etwas anderer Weise von A. Fliegner<sup>115)</sup> benutzt.

110) Phys. Zeitschr. 4 (1903), p. 333 = Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 47, p. 1600.

111) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 48 (1904), p. 348.

112) Dampfturb. § 26 (§ 7).

zeichnerische Verfahren von G. Fanno<sup>113)</sup>), der im  $T$ - $s$ -System mit Hilfe der Kurven  $i = \text{const.}$  und  $v = \text{const.}$  unter Anwendung von Gl. (a) und (d) Kurven  $\frac{G}{F} = \text{const.}$  ermittelt, und dann für eine gegebene Röhre u. s. w. die zu einem bestimmten  $G$  gehörige Zustandskurve durch schrittweises Vorgehen gewinnt.

Für permanente Gase findet man mit  $i = \frac{\kappa}{\kappa - 1} p v$ , dass hier  $w$  einfach als Funktion von  $\frac{p F}{G}$  dargestellt werden kann. Zur Diskussion von  $\frac{dp}{dx}$  wird zweckmässig die dem jeweiligen Zustande  $p, v$  entsprechende Schallgeschwindigkeit  $a = \sqrt{\kappa g p v}$  eingeführt.

Erreicht die Strömungsgeschwindigkeit irgendwo die Schallgeschwindigkeit, so ist dies immer für den aus (d) erhältlichen unveränderlichen Wert

$$w = a' = \sqrt{\frac{2\kappa}{\kappa + 1} g p_1 v_1}$$

der Fall (Zeuner<sup>83</sup>), Lorenz<sup>110</sup>). Das am meisten Ausschlag gebende Glied der Formel für  $\frac{dp}{dx}$  hat den Faktor

$$\frac{\frac{2}{F} \frac{dF}{dx} - \kappa \xi_1 \frac{w^2}{a^2}}{a^2 - w^2};$$

man sieht, dass  $\frac{dp}{dx}$  sein Vorzeichen wechselt, je nachdem  $w$  kleiner oder grösser ist als die Schallgeschwindigkeit. Für  $w = a$  wird  $\frac{dp}{dx} = \infty$ , wenn nicht gleichzeitig der Zähler des Bruches = 0 wird. Dies trifft indes regelmässig zu, wenn in einem Rohr mit stetig veränderlichem  $\frac{dF}{dx}$  die Schallgeschwindigkeit im Sinne wachsender Geschwindigkeit überschritten wird. Die Einzelheiten dieses Wertes  $\frac{0}{0}$  wurden von R. Proell<sup>114)</sup> einer genaueren Feststellung unterzogen. (Vgl. auch p. 312.)

Die vorstehenden Beziehungen haben spezielle Anwendung gefunden, einmal auf das gerade cylindrische Rohr, dann in neuester Zeit auf das kegelförmige Rohr und die Laval'sche Dampfturbinedüse. Um diese Beispiele sei deshalb die weitere Besprechung gruppiert.

a) *Cylindrisches Rohr.* Diese Aufgabe wurde, soweit es bei dem damaligen Stande der Kenntnisse möglich war, bereits von Navier<sup>51)</sup> 1829 gelöst. Er verwendet — neben den Gleichungen (a) und (b) —

113) Dampfturb. § 28.

114) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 48, p. 349.

an Stelle der ihm unbekannten Gleichung (d) das einfache *Mariotte*-sche Gesetz  $p v = \text{const.}$  Seine Formeln sind übrigens auch nach dem heutigen Standpunkte noch richtig, wenn man die Aufgabe so stellt, dass durch einen vollkommenen Wärmeaustausch mit der Umgebung das Gas in der Röhre auf konstanter Temperatur gehalten wird. *Navier* findet  $p \cdot w = \text{const.}$  und erhält durch Integration

$$g(p_1^2 - p^2) = \left(\frac{G}{F}\right)^2 p_1 v_1 \left( \xi_1 x + 2 \log \frac{p_1}{p} \right) \quad (p = p_1 \text{ für } x = 0),$$

woraus sich das Ausflussgewicht bei gegebener Druckdifferenz ergibt.

Für sehr lange Leitungen erhält man nach Unterdrückung von  $\log \frac{p_1}{p}$  die Näherungsformel

$$p = p_1 \sqrt{1 - \frac{w_1^2}{g p_1 v_1} \xi_1 x}.$$

Die Strömung der Luft in einem Rohr ohne Wärmemitteilung wurde von *Grashof*<sup>87)</sup> 1863 untersucht. Mit der von *Zeuner*<sup>88)</sup> eingeführten Schallgeschwindigkeit  $a' = \sqrt{\frac{2 g \kappa p_1 v_1 + (\kappa - 1) w_1^2}{\kappa + 1}}$  erhält man

$$\frac{2 \kappa}{\kappa + 1} \xi_1 (l - x) = \frac{a'^2}{w^2} - 1 + 2 \log \frac{w}{a'}.$$

Die Integrationskonstante  $l$  bedeutet die maximale beim Strömungszustand  $p_1, v_1, w_1$  mögliche Rohrlänge. Für  $x = l$  wird  $w = a'$  und  $\frac{dw}{dx} = \infty$ . Der obiger Formel entsprechende Druckverlauf (aus Gl. (a)

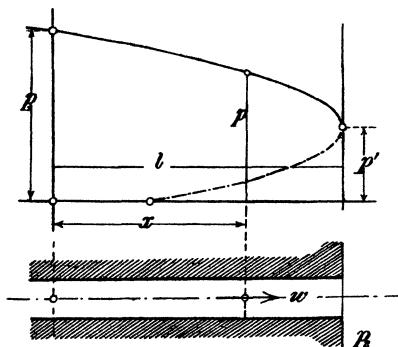


Fig. 61.

und (d) zu gewinnen) ist in Fig. 61 dargestellt; er ist durch Versuche von *Fliegner*<sup>115)</sup> und *Zeuner*<sup>88)</sup> gut bestätigt. Sobald der Aussendruck  $p_2$  hinter dem Rohrende  $\leq p'$  ist, ist im Endquerschnitt  $w = a'$ .

b) *Kegelförmiges Rohr*. Die Strömung eines Gases durch ein kegelförmig erweitertes Rohr wurde unter der Annahme eines konstanten Widerstandskoeffizienten  $\beta$  (vgl. Nr. 19 b) von *R. Proell*<sup>116)</sup> theoretisch behandelt. Ist der Radius eines Querschnitts  $r = r_1 + \alpha x$ , so ergibt sich die Geschwindigkeitsverteilung aus der Formel

$$\frac{a'^2}{w^2} \left( \frac{w^2}{a'^2} - \epsilon \right)^{1-\epsilon} = \text{const. } r^4,$$

115) Schweiz. Bauzeitg. 31 (1898), p. 68, 78, 84.

116) Zeitschr. f. d. gesamte Turbinenwesen 1 (1904), p. 161 u. 2 (1905), p. 151.

wobei  $a'$  dieselbe Bedeutung wie im vorigen Absatz hat, und

$$\varepsilon = \frac{\alpha(\kappa + 1)}{\alpha(\kappa - 1) + \beta\kappa}$$

ist. Eine Diskussion der *Proell'schen* Formeln ergibt das bemerkenswerte Resultat, dass (bei hinreichend schlanken Kegeln) jedem Erweiterungsverhältnis  $\alpha$  eine Geschwindigkeit  $w' = a'\sqrt{\varepsilon}$  entspricht, die sich in der ganzen Erstreckung des Rohres konstant erhält. Ist  $\alpha < \frac{1}{2}\beta\kappa$ , so ist  $w' < a'$  und es treten für  $w > w'$  ähnliche Verhältnisse auf wie beim cylindrischen Rohr (Zustreben der Geschwindigkeit auf die Schallgeschwindigkeit u. s. w.). Für  $\alpha > \frac{1}{2}\beta\kappa$ , also  $w' > a'$ , nähert sich die Geschwindigkeit asymptotisch dem Wert  $w'$  oder Null, je nachdem sie grösser oder kleiner als  $a'$  ist. Für  $\alpha = \frac{1}{2}\beta\kappa$  ( $w' = a'$ ) ergiebt sich bemerkenswerter Weise ein solcher Geschwindigkeitsverlauf, dass die Geschwindigkeit der Querschnittsfläche umgekehrt proportional ist; die zugehörige Zustandsänderung ist eine Kompression bei konstantem Volumen.

c) *Dampfturbinendüse von De Laval*. Um die im Dampf verfügbare Arbeit in möglichst regelmässiger Expansion in die kinetische Energie eines Dampfstrahls zu verwandeln, hat der schwedische Ingenieur *De Laval* 1889 eine Düse (Strahlrohr) angewandt, die hinter dem engsten Querschnitt kegelförmig erweitert ist.

Die Theorie der verlustfreien Strömung in derartigen Düsen ist bereits in Nr. 17 enthalten; vergl. auch *Zeuner*, Theorie der Turbinen<sup>117)</sup>.

Für die praktische Berechnung der mit gesättigtem und überhitztem Wasserdampf betriebenen Düsen hat *R. Proell*<sup>118)</sup> eine nach *d'Ocagne'schen* Methoden<sup>119)</sup> entworfene graphische Rechentafel herausgegeben. Eine graphische Konstruktion mit Hilfe des *T-s*-Diagramms, die auch eine summarische Berücksichtigung der Widerstände erlaubt, wurde von *A. Koob*<sup>120)</sup> angegeben.

Zur Untersuchung der Strömung mit Widerständen kann man (nach *Prandtl*<sup>111)</sup> in dem Koordinatensystem von  $p$  und  $x$  die zu einem bestimmten Wert von  $G$  gehörigen Kurven gleicher Geschwindigkeit zeichnen (vgl. p. 308) — die gestrichelten Linien in Fig. 62 — und dann für eine Anzahl über die Ebene verteilter Punkte die Richtung

117) Leipzig 1899, p. 267 u. f.

118) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 48 (1904), p. 1418.

119) Vgl. Encycl. I F 46 von *Mehrnke*.

120) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 48 (1904), p. 275, 660, 754.

$\operatorname{tg} \alpha = \frac{dy}{dx}$  auftragen, woraus sich die Strömungskurven — die ausgezogenen Linien — ergeben.

Für den Doppelpunkt dieser Kurvenschar tritt der p. 309 erwähnte Fall  $\frac{\partial}{\partial} \frac{0}{0}$  ein. Für den Anfangsdruck  $p_1$ , dem kleinsten, bei dem die Menge  $G$  noch durch die Düse getrieben werden kann, ergeben sich wieder zwei verschiedene Enddrücke  $p_o$  und  $p_u$ .

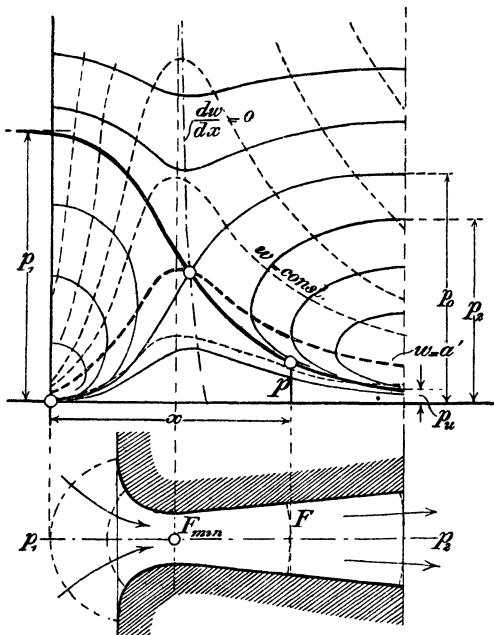


Fig. 62.

Versuche von A. Fliegner<sup>115)</sup>, A. Stodola<sup>41)</sup><sup>121)</sup> und K. Büchner<sup>122)</sup> haben gezeigt, dass sich bei Gegendrücken  $p_2$  zwischen  $p_o$  und  $p_u$  ein Übergang von der stark gezeichneten Linie zu der auf  $p_2$  führenden einstellt. Dieser Übergang wurde von Stodola<sup>121)</sup> als „Verdichtungsstoß“ gedeutet (entsprechend den Riemann'schen Diskontinuitäten bei Luftwellen mit endlichen Druckunterschieden)<sup>123)</sup>.

Ist bei einem stationären Verdichtungsstoß der Zustand vor der Diskontinuität ( $p'$ ,  $v'$ ,  $w'$ ) gegeben, so ergibt sich daraus nach Stodola der Zustand nach dem Stoß ( $p''$ ,  $v''$ ,  $w''$ ) aus den Gleichungen:

121) Dampfturb. § 24 (§ 4).

122) Dessen Abhandlung<sup>42)</sup> enthält auch eine Zusammenstellung verschiedener früherer Versuche.

123) Encycl. IV 19, 8 (Art. Zemplén)

$$(a^*) \quad \frac{w'}{v'} = \frac{w''}{v''},$$

$$(b^*) \quad \frac{w'^2}{v'} - \frac{w''^2}{v''} = g(p'' - p'),$$

$$(d^*) \quad w'^2 - w''^2 = 2g(i'' - i').^{124)}$$

In ihrer Anwendung auf permanente Gase wurde die Theorie des Verdichtungsstosses von *Prandtl*<sup>111)</sup> und *Proell*<sup>125)</sup> weiter ausgearbeitet; u. a. ergibt sich, bei Einführung der Schallgeschwindigkeit  $a'$  (vgl. p. 309) die einfache Beziehung:  $w'w'' = a'^2$ ; da immer  $w' > w''$  ist, so folgt hieraus, dass zum Zustandekommen eines Verdichtungsstosses  $w' > a'$  sein muss.

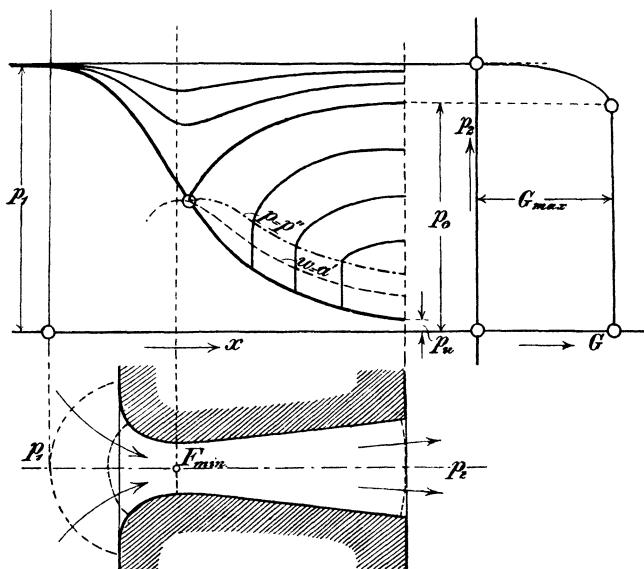


Fig. 63.

Die nach der vorstehenden Theorie für eine Lavaldüse bei einem bestimmten Anfangszustand  $p_1, v_1$  sich ergebenden Druckkurven sind in Fig. 63 dargestellt. Das Ausflussgewicht  $G$  ist zwischen  $p_2 = p_1$  und  $p_2 = p_0$  veränderlich, für  $p_2 < p_0$  konstant =  $G_{\max}$  (was durch Versuche<sup>89)</sup> gut bestätigt ist).

Anm.: In cylindrischen Rohren sind für  $w > a'$  ebenfalls Verdichtungsstösse möglich.

124) Bei *Riemann* selbst ist statt Gl. (d\*) die Beziehung  $p = \varphi(v)$  angenommen, was vom Standpunkt der Wärmetheorie aus unzulässig ist.

125) Zeitschr. f. d. ges. Turbinenwesen 1 (1904), p. 161.

**21. Stationäre Wellen in einem freien Gasstrahl.** E. Mach und P. Salcher<sup>126)</sup> entdeckten 1889 bei der optischen Untersuchung von Strahlen ausströmender Druckluft (Schlierenmethode) deutlich ausgeprägte stationäre Wellen. Die Erscheinung wurde später an Luft und anderen Gasen von L. Mach<sup>127)</sup> und R. Emden<sup>128)</sup>, an Wasserdampf von P. Emden<sup>129)</sup>, ebenfalls mit Hilfe von optischen Methoden genauer untersucht. Druckbeobachtungen sind von Parenty<sup>130)</sup> und Stodola<sup>131)</sup> gemacht worden. Parenty fand die Strahlform abhängig von dem Verhältnis  $\frac{p'}{p_2}$  der Drücke in und vor der Mündung (über den Mündungsdruck  $p'$  vgl. p. 297). Im Einklang damit ist

die von R. Emden (für kegelförmig verengte Mündungen, engster Durchmesser  $d'$ ) aufgestellte Gesetzmässigkeit zwischen der Wellenlänge  $\lambda$  und obigem Druckverhältnis:

$$\lambda = 1,24 d' \sqrt{\frac{p'}{p_2} - 1}.$$

Eine Theorie der Wellen mit sehr kleinen Amplituden gab L. Prandtl<sup>132)</sup>. Er findet für einen Strahl von Kreisquerschnitt (Cylinderkoordinaten  $r$  und  $x$ , vgl. Fig. 64) das Strömungspotential

$$\varphi = \bar{w}x + a \sin \beta x J_0\left(\beta r \sqrt{\frac{\bar{w}^2}{a^2} - 1}\right).$$

Aus der Grenzbedingung ergeben sich die möglichen Wellenlängen zu

$$\lambda_n = \frac{2\pi}{\beta_n} = \bar{d} \frac{\pi}{\alpha_n} \sqrt{\frac{\bar{w}^2}{a^2} - 1},$$

wobei  $\bar{w}$  die mittlere Geschwindigkeit im Strahl,  $\bar{d}$  den mittleren Strahldurchmesser und  $\alpha_n$  die  $n^{\text{te}}$  Wurzel der Bessel'schen Funktion  $J_0$  bedeutet.  $\beta_n$  ist mittels der letzten Gleichung durch  $\alpha_n$  erklärt und für  $\beta$  ist in der vorletzten Gleichung einer der Werte  $\beta_n$  einzutragen.

126) Wien Ber. 98<sup>2a</sup> (1889), p. 1303; Ann. d. Phys. (3) 41, p. 144.

127) Wien Ber. 106<sup>2a</sup> (1897), p. 1025.

128) Über die Ausströmungerscheinungen permanenter Gase, Leipzig 1899. Auszüglich in Ann. d. Phys. (3) 69 (1899), p. 264.

129) Die Ausströmungerscheinungen des Wasserdampfes, Diss. Basel (München) 1903.

130) Paris C. R. 118 (1894), p. 183; Ann. chim. phys. 12 (1897), p. 289.

131) Dampfturb. § 35 (§ 11).

132) Phys. Zeitschr. 5 (1904), p. 599.

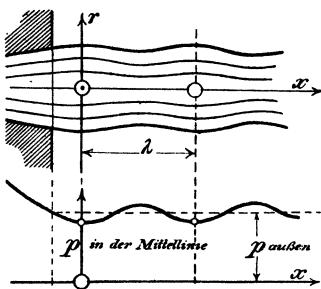


Fig. 64.

Aus dem Auftreten von stationären Wellen haben *Parenty*<sup>130)</sup>, *R. Emden*<sup>131)</sup> und *A. Fliegner*<sup>132)</sup>, indem sie dieselben als ebene Schallwellen betrachteten, geschlossen, dass der Strahl sich mit Schallgeschwindigkeit bewege und dass überhaupt die Geschwindigkeit eines stationären Gasstromes nicht über die Schallgeschwindigkeit hinauskommen könne<sup>134)</sup>. Die Expansionsarbeit von  $p'$  (Mündungsdruck) bis  $p_2$  (Aussendruck) sollte dabei vollständig in „Wellenenergie“ verwandelt werden. Dem gegenüber lehrt die vorstehende Beziehung für die Wellenlänge, dass diese stationären Wellen, die im Gegensatz zu Schallwellen auch Transversalbewegung aufweisen, nur möglich sind, wenn die Strahlgeschwindigkeit  $\bar{w}$  grösser als die Schallgeschwindigkeit ist.

Bei den beobachteten Wellen finden sich meist gut ausgeprägte Diskontinuitäten vor, die mit den *Mach'schen Geschosswellen*<sup>135)</sup> Ähnlichkeit haben. Aus ihren Winkeln lassen sich wie dort Schlüsse auf die Geschwindigkeit  $w (> a)$  ziehen<sup>126), 127), 111)</sup>. Dass die von der Theorie geforderten hohen Geschwindigkeiten wirklich erreicht werden (auch bei gewöhnlichen Mündungen durch Expansion hinter dem Ausflussrohr), ergiebt sich auch aus den Beobachtungen des Stossdruckes von Dampfstrahlen von *Delaporte*<sup>136)</sup> und *E. Lewicki*<sup>137)</sup>.

*Bemerkung.* An dieser Stelle möge eine Untersuchung von *A. Stodola* und *A. Hirsch*<sup>138)</sup> über zweidimensionale Strömung eines Gases Erwähnung finden, in der unter der Annahme  $pv = \text{const.}$  das Problem behandelt wird, dem bei inkompressiblen Flüssigkeiten die Strömung  $X + iY = (x + iy)^n$  entspricht.

**22. Überströmen.** a) *Überströmen im Beharrungszustande.* Zur Herabminderung des Druckes eines Gases oder Dampfes beim Überströmen von einem Raum in einen zweiten (zum „Drosseln“ desselben) werden Verengungen des Strömungsquerschnitts (durch Ventile, Klappen u. s. w.) angewandt. Ist die Geschwindigkeit weiter ab von der

133) Zürich Vierteljahrsschr. Naturf. Ges. 47 (1902), p. 21; Schweiz. Bauzeitg. 43 (1904), p. 104 u. 140.

134) Die Ansicht, dass die Luft keine grössere Geschwindigkeit als Schallgeschwindigkeit annehmen könne, wurde schon früher von *C. Holtzmann* (Lehrbuch des theor. Mechanik, Stuttgart 1861, p. 376) vertreten, mit der gleichfalls unzutreffenden Begründung, dass die Aussenluft nicht schneller als mit Schallgeschwindigkeit ausweichen könne.

135) Encycl. IV 18, 4, Fussnote 52 (*Cranz*).

136) Rev. de mécanique 10 (1902), p. 466.

137) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 47 (1903), p. 441, 491, 525 = Forschungsarb. Heft 12, p. 73 u. f.

138) Dampfturb. § 95 (§ 35).

Verengung diesseits und jenseits gering genug, so dass die kinetische Energie dort ausser Betracht bleiben darf, so giebt Gleichung (d), wenn noch von Wärmezufuhr und Höhendifferenzen abgesehen wird:

$$i_1 = i_2.$$

Über den Anteil der „Drosselung“ am Kreisprozess der Kalt dampfmaschine vgl. Nr. 14.

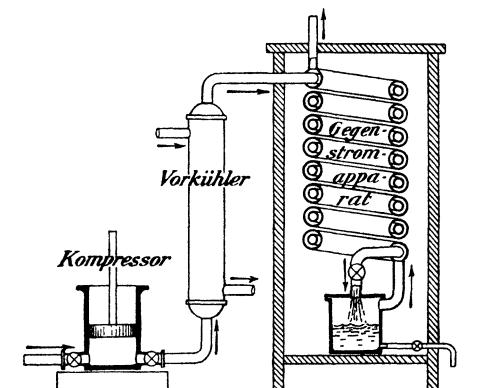


Fig. 65.

Bei idealen Gasen ergiebt sich mit  $i = \gamma_p T$  aus dem Vorstehenden  $T_1 = T_2$ . Joule und W. Thomson<sup>139)</sup> fanden diese Beziehung in ihren bekannten „Versuchen mit dem Wattepfropfen“ bei den wirklichen Gasen nicht genau bestätigt; sie erhielten eine Abkühlung nach der Formel

$$\frac{dT}{dp} = \frac{C}{T^2}.$$

Für  $p$  in  $\text{kg}/\text{m}^2$  ist bei Luft  $C = 2$  zu setzen.

Diese Abkühlung bei Drosselung ist in dem Luftverflüssigungsverfahren von Linde<sup>140)</sup> technisch verwertet. Es wird hierbei (vgl. die Fig. 65) in einem Gegenstromapparate (Wärmeaustauscher) die unter einem sehr hohen Druck an kommende Luft durch die ihr entgegen kommende bereits entspannte Luft abgekühlt, so dass sich die Temperatur am untern Ende des Gegenstromapparates allmählich bis auf die Verflüssigungstemperatur erniedrigt.

b) Überströmen bei konstantem Gefäßvolumen. Die Vorgänge beim Überströmen eines Gases oder Dampfes aus einem Gefäß in ein anderes, in dem der Druck geringer ist, wurden unter der Annahme, dass durch die Gefässwände keine Wärmeleitung stattfindet, und dass der augenblicklich mit wesentlicher kinetischer Energie behaftete Teil des Gases jederzeit nur einen zu vernachlässigenden Bruchteil der ganzen Gasmenge ausmacht, von J. Bauschinger<sup>141)</sup> 1863 einer ausführlichen Behandlung unterzogen (vgl. auch Zeuner, Therm. I,

139) Encycl. V 3, 28 (Bryan).

140) Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 39 (1895), p. 1157 (Vortrag von Schröter); Ann. Phys. Chem. (3) 57 (1896), p. 328, „Erzielung niedrigster Temperaturen“.

141) Zeitschr. f. Math. u. Phys. 8 (1863), p. 81 u. 153 (Überströmen von Gasen), p. 429 (Überströmen von Wasserdampf). Dort findet sich weitere Literatur.

§ 35, 37). Es seien  $V_1$  und  $V_2$  die beiden Volumina,  $G_1$  und  $G_2$  die anfänglichen Gas- (oder Dampf-) Gewichte<sup>142)</sup> in den Gefässen,  $G_x$  und  $G_y$  die augenblicklichen Gewichte.

Dann gelten die Beziehungen, dass das Gesamtgewicht und der gesamte Energiegehalt der beiden Gefässer konstant sind:

$$\begin{aligned} G_x + G_y &= G_1 + G_2, \\ G_x u_x + G_y u_y &= G_1 u_1 + G_2 u_2. \end{aligned}$$

Ferner ist  $G_x v_x = V_1$  und  $G_y v_y = V_2$ .

Im Ausflussgefäß findet adiabatische Expansion des jeweils zurückgebliebenen Gasquantums statt; hierdurch bestimmt sich sehr einfach die zu einem gegebenen augenblicklichen Druck gehörige Energie dieses Gefässes und damit nach obigem auch die zugehörige des zweiten Gefässes. In diesem wird die Energie durch das Einströmen der Menge  $dG_y$  um  $dG_y(u' + p_y v' + \frac{w'^2}{2g})$  vermehrt ( $u'$ ,  $v'$  im Strahl hinter der Mündung). Für die Veränderung von  $u$  in beiden Gefässen erhält man so (mit  $dG = dG_y = -dG_x$ )

$$du_x = -p_x v_x \frac{dG}{G_x}; \quad du_y = (p_x v_x + u_x - u_y) \frac{dG}{G_y}.$$

Ist  $u = f(p, v)$  gegeben, so ergeben sich Gleichungen für  $p_x$  und  $p_y$  als Funktionen der Gewichte  $G$ . Die Einführung der Zustandsgleichung (Berechnung von  $T$ ) lehrt, dass als Kompensation zu der adiabatischen Abkühlung im ersten Gefäß im zweiten eine erhebliche Temperatursteigerung eintritt.

Für das Ende des Überströmens, das sich in endlicher Zeit vollzieht (bei kleineren Druckunterschieden ist diese Zeit dem Ausdruck  $\frac{V}{\mu F_0 \bar{p}} \sqrt{\frac{p_1 - p_2}{2g\bar{v}}}$  proportional<sup>143)</sup>), wird  $p_x = p_y$ ; für permanente Gase stellt sich hierbei als Enddruck ein

$$p = \frac{p_1 V_1 + p_2 V_2}{V_1 + V_2}.$$

142) Hier nicht Gewichte pro Zeiteinheit, sondern einfach Gewichte!

143) Über den zeitlichen Verlauf der Ausfluss- und Einströmungsvorgänge findet man Notizen bei *de Saint-Venant* und *Wantzel*<sup>53)</sup>, *Weisbach*<sup>56)</sup>, § 428, besonders aber bei *Grashof*, Masch.-L. § 121 u. 122; neuerdings bei *Schüle*<sup>84)</sup>. An dieser Stelle mag auch Erwähnung finden, dass *Zeuner* in seinem „*Lokomotivenblasrohr*“<sup>61)</sup>, p. 199 u. f. den zeitlichen Verlauf des Auspuffvorganges bei einem Dampfcylinder theoretisch verfolgt hat, unter Berücksichtigung der Veränderlichkeit der von der Steuerung dem Dampf dargebotenen Ausströmungsöffnung. — Der zeitliche Verlauf des Einströmens des Kesseldampfes in den Cylinder wurde neuerdings von *V. Blaess* (Zeitschr. d. Ver. deutsch. Ing. 49 (1905), p. 697) und

Als Spezialfälle des Vorstehenden sind besonders das Ausströmen eines komprimierten Gases in die freie Atmosphäre und das Eindringen von Luft in ein evakuiertes Gefäß von Bedeutung; im letzteren Falle wird die Temperatur im Gefäß

$$T_y = \alpha T_1 - \frac{G_2}{G_y} (\alpha T_1 - T_2);$$

ist das Gefäß zuerst luftleer ( $G_2 = 0$ ), so ergibt sich das bemerkenswerte Resultat, dass  $T_y$  während des Einströmens konstant  $= \alpha T_1$  ist.

**23. Dampfturbinen.** Hier mögen einige Worte über diese Maschinen Platz finden, in denen die kinetische Energie des strömenden Dampfes nutzbar gemacht wird. Man unterscheidet wie bei den Wasserturbinen<sup>144)</sup> Reaktions- und Aktions-Turbinen (Überdruck- und

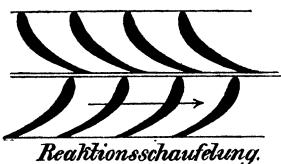


Fig. 66.

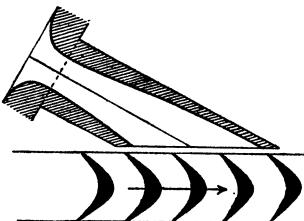


Fig. 67.

Druck-Turbinen), je nachdem im Laufrade eine wesentliche Geschwindigkeitsvermehrung stattfindet oder nicht (vgl. Fig. 66 und 67). Eine weitere Unterscheidung ist die in einstufige und mehrstufige Turbinen,

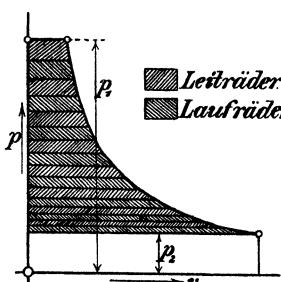


Fig. 68.

je nachdem das ganze Druckgefälle in *einem* Rad verarbeitet wird, oder der Dampf nach einander durch eine Reihe von Rädern tritt, und so seine Energie stufenweise abgibt.

Neben Druckabstufung (Expansion von Rad zu Rad) findet man auch Geschwindigkeitsabstufung, wobei die in den Düsen erzeugte Geschwindigkeit in mehreren Rädern schrittweise verringert wird. Die Stufen werden angewandt, um die sonst sehr hohen Schaufelgeschwindigkeiten (200—400 m/sec) zu ermässigen.

Die Dampfarbeit lässt sich an der Hand der Diagramme von

P. Debye (Ber. d. Aachener Bez.-Ver. deutsch. Ing. 7. Juni 1905) behandelt und zu einer Theorie der Abmessungen der Steuerungskanäle verwertet.

144) Encycl. IV 21 (Grübler).

Nr. 16 zeichnerisch verfolgen; für verlustlosen Arbeitsvorgang entsprechen diese Diagramme genau denen für eine verlustlose Kolvendampfmaschine. Fig. 68 giebt das Diagramm einer vielstufigen Reaktionsturbine.

Die ersten technisch verwertbaren Turbinen waren die von *C. A. Parsons* (1885) — eine vielstufige Reaktionsturbine — und die von *G. De Laval* (1893)<sup>145)</sup> — eine einstufige Aktionsturbine. In neuerer Zeit sind als vielstufige Aktionsturbinen mit Druckstufen die *Rateau-* und *Zoellyturbine* hinzugekommen. Eine Aktionsturbine mit Geschwindigkeitsabstufung ist die von *Curtis*.

Die Litteratur über Dampfturbinen, erst sehr spärlich, ist in den letzten Jahren stark im Zunehmen begriffen; den Lesern der Encyclopädie sei besonders das *Stodola'sche* Buch empfohlen, in dessen dritter Auflage (1905) die meisten neueren Arbeiten Berücksichtigung gefunden haben. Als kürzere zusammenfassende Aufsätze seien noch genannt die Abhandlung von *A. Rateau* in der *Revue de mécanique* 7 (1900), p. 167, ferner der Artikel „Dampfturbinen“ in *Lueger's Lexikon der gesamten Technik*, 2. Aufl. Stuttgart 1905, Bd. II, p. 624, von *R. Proell*. Besonders dieser letztere Aufsatz enthält zahlreiche Litteraturnachweise.

---

145) Die Jahreszahlen beziehen sich auf die erste Ausstellung der Maschinen.

(Abgeschlossen im Juli 1905.)

