

## 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\_0064

**LOG Titel:** 3. Allgemeine Grundlegung der Thermodynamik. Von G. H. BRYAN in Bangor. (Abgeschlossen im Januar 1903.)

**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)

## 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 irreversibeln 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.  $\mathfrak{V}_P$ ,  $\mathfrak{E}_P$ .

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

Name	Zeichen	Andere Bezeichnungen	Formeln
Volumen . . . . .	$V$ $v$		
Dichte . . . . .	$\rho$		$\rho = \frac{1}{v}$
Druck . . . . .	$p$		
Absolute Temperatur	$T^{1)}$	$\theta, t^{2)}$	
Wärmezuwachs . . . .	$dQ^{1)}$ $dq'$	$dH$	
Entropie . . . . .	$S^{1)}$ $s$	$\eta^{2)}, \varphi^{3)}$	$dS = dQ/T$
Äussere Arbeit . . . .	$dW$ $dw$		z. B. $dW = p dV$
Energie (innere Arbeit) . . . . .	$U^{1)}$ $u$	$\epsilon^{2)}, E^{3)}$	$dU = dQ - p dV$
Nutzbare Energie (Arbeitsfähigkeit, Wirkungsfähigkeit) . . . . .	$A$		
Thermodynamische Potentiale . . . . .	$\mathfrak{F}_V$ $\mathfrak{F}_v$	$\psi^{2)}, F^{4)5)}, -H^{6)}$	$\mathfrak{F}_V = U - TS$
	$\mathfrak{F}_p$ $\mathfrak{F}_p$	$\xi^{2)}, \Phi^{4)}, -H^{6)}$	$\mathfrak{F}_p = U - TS + pV$
	$\mathfrak{F}_s$ $\mathfrak{F}_s$	$\chi^{2)}$	$\mathfrak{F}_s = U + pV$
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	$\gamma_v$	$c^{1)}, k, c_v$	$\gamma_v = \left(\frac{dq}{dT}\right)_v$
Spezifische Wärme bei konst. Druck	$\gamma_p$	$c'^{1)}N^{3)}, K, c_p$	$\gamma_p = \left(\frac{dq}{dT}\right)_p$

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 . . . . .	,	$M^3)c_0$	$\left\{ \begin{aligned} l_v &= \left(\frac{dq}{dv}\right)_T \\ dq &= \gamma_v dT + l_v dv \end{aligned} \right.$
Latente Wärme der Druckänderung bei konst. Temperatur . . . . .	$l_p$	$\gamma_0$	$\left\{ \begin{aligned} l_p &= \left(\frac{dq}{dp}\right)_T \\ dq &= \gamma_p dT + l_p dv \end{aligned} \right.$
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	$v', v''$		$v = xv' + (1-x)v''$

Name	Zeichen	Andere Bezeichnungen	Formeln
Spezifische Wärme im Sättigungszustande für die höhere und niedere Phase.....	$\gamma', \gamma''$	$c_1, c_2^{1)}, h_1, h_2^{1)}$	$\left\{ \begin{aligned} \gamma' &= \left( \frac{dq'}{dT} \right)_{\varphi=0} \\ \gamma'' &= \left( \frac{dq''}{dT} \right)_{\varphi=0} \end{aligned} \right.$ 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 ergibt sich von da aus der Wert  $\sum \left( \frac{1}{2} m v^2 \right)$ . Sind die im System wirksamen Kräfte „konservativ“, 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 rauher 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, wengleich 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 verlornener 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, Grammcallee), 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* (*Forhandlingar 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  $1^{\circ}\text{C}$ . 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 (Kilogrammc calorie) ist diejenige Wärmemenge, durch die 1 kg Wasser von  $0^{\circ}$  auf  $1^{\circ}\text{C}$ . 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 Wärmeinheit 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 ergibt 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 zusammendrückt 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 (Oberflächendruck 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“ rührt 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 Berührungsfäche 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 strenge 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, solange 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 Zustande  $A$  zum Zustande  $B$  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  $(\int)$ , so gilt für einen solchen:

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

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

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

$$(4) \quad dU = dQ - p dV.$$

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-Clausius'sche 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; Abhandlg. 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; Abhdlg. 1, p. 134. *W. Thomson* (s. vorige Ann.) 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.

*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 ergibt 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  $\int p dV$ , 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 *Clausius'schen 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 *Clausius* 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. 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).

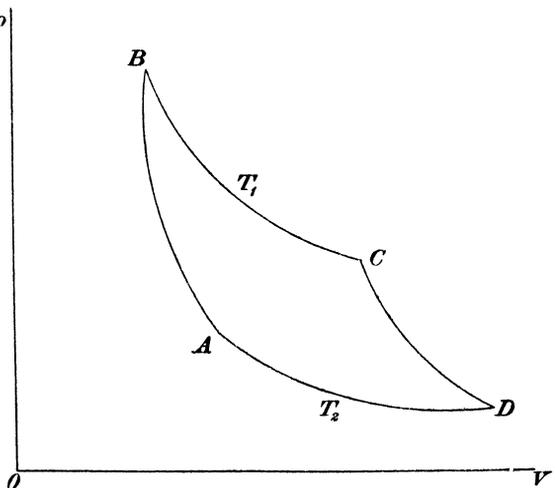


Fig. 1.

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, sodass 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:

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

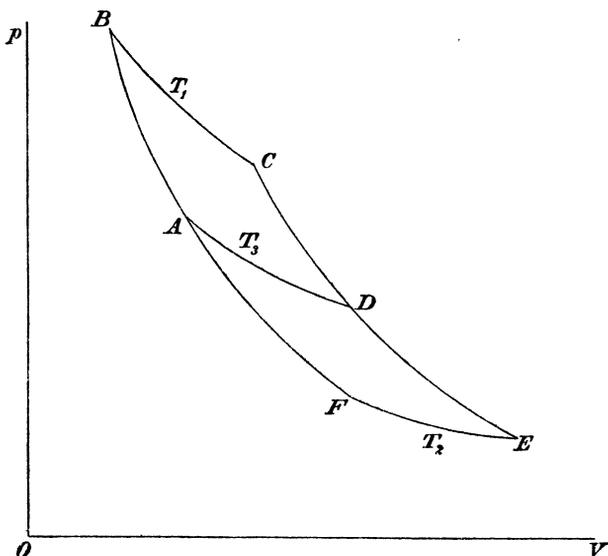


Fig. 2.

**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*

<sup>29)</sup> Diese Definition rührt von Lord *Kelvin* her; vgl. die Arbeit „On thermoelectric 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 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  $l_v$  („latente Wärme der Volumänderung“, vgl. „Bezeichnungen“ pag. 75)

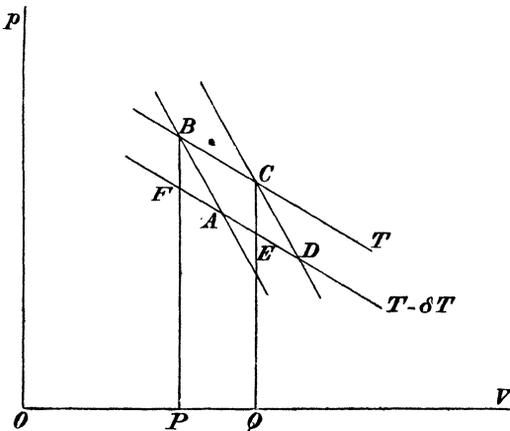


Fig. 3.

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).

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 rührt 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

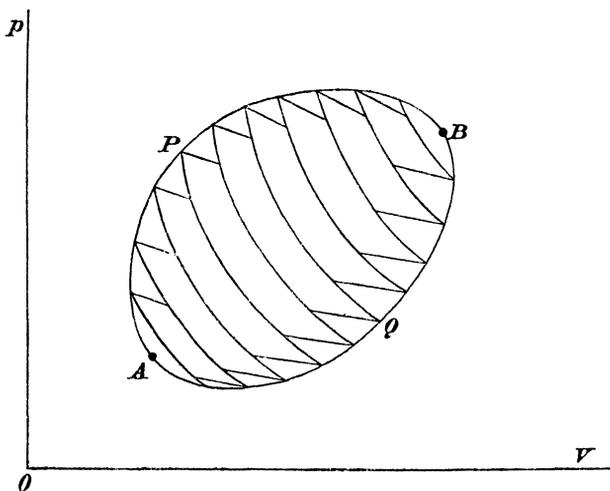


Fig. 4.

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

<sup>33)</sup> 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 gleichtemperierten 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

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

**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 Hülfskörpers wie in der vorigen Nr. definiert. Die Differenz der Gesamtentropie in zwei verschiedenen Zuständen  $A$  und  $B$  ist alsdann gegeben durch

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

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 voneinander 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 giebt *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:

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

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

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

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, Wärmeaustausche  $dQ_i$  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

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

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

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

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  $dQ_\alpha$  bei der Temperatur  $T$  von einem Hilfskörper 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 Hilfskörper auf das System von  $M_0$  übertragen wird, ist  $T_0 \sum \left( \int \right) dQ_\alpha / T$ . 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:

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

wo  $dQ_\alpha$  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 giebt *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 wir 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

$$(22) \quad \left( \int \right) \frac{dQ_a}{T_a} \leq 0, \quad (23) \quad \int_A^B \frac{dQ_a}{T_a} \leq S_B - S_A,$$

in der sich das Gleichheitszeichen auf umkehrbare Änderungen bezieht.

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

$$(24) \quad \left( \int \right) dQ_a \leq 0.$$

<sup>37)</sup> R. Clausius. Über den zweiten Hauptsatz. Braunschweig 1867, Abhandlg. 1 p. 50.

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

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

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

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) ergibt jetzt

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

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  $M$  befinde 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 Wärmekapazität 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

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

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 bethätigt 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, ergibt 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 ergibt 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 erwärmter 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:

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

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

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

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  $\Gamma_1 = \Gamma_2 = \dots = \Gamma_n = \Gamma/n$ :

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

und

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

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 Hauptsatz 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. Andererseits 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 Differential  $dQ$  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:

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

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 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

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

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 Eigenschaften 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 Wärmen 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 Wärmen 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  $T$

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

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>66)</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:

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

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

$$(70) \quad dq = M dv + N dp,$$

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

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

<sup>66)</sup> 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 Wärmen 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>

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

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

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

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

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

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 Integrabilitätsbedingungen.** 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

$$du = dq - p dv$$

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,

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

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

<sup>60</sup>) 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 giebt 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 giebt 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 giebt  $p = \text{const.}$ :

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

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)

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

Der Ausdehnungskoeffizient bei konstantem Druck

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

Bei konstantem  $p$  ist

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

mithin wird (101)

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

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 giebt  $v = \text{const.}$ :

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

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

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

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

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

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

$$\mathfrak{F}_s = u - Ts,$$

so wird

$$(104) \quad d\mathfrak{F}_s = -s dT + \frac{1}{\rho} (\sigma_x d\varepsilon_x + \dots + \tau_x d\gamma_x + \dots).$$

Hiernach bedeuten die Produkte  $\rho u$  und  $\rho \mathfrak{F}_s$  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:

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

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. Ersteres 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 hauptsächlichsten Gasesetze 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>e</sup> Ausg.) Paris (1875) 1, p. 298).

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

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

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

Nach der *Clapeyron'schen* Gleichung (89) ist aber

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

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

$$(109) \quad pv' = RT.$$

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) ergibt 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 Wärmen 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

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

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

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

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  $a^2 = (dp/d\rho)_s = -v^2 (dp/dv)_s = v e_s$  ist. Für vollkommene Gase berechnet man andererseits  $v e_T = -v^2 (dp/dv)_T = BT$  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  $a^2 = \kappa v e_T$ . 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) *Clément* 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. Kohtrausch*, 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:

$$dq = \gamma_v dT + p dv,$$

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

$$(113) \quad s = \gamma_v \log T + B \log v + s_0,$$

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):

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

und

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

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 Partialdrucke, 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):

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

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 Erfahrungsthatssachen 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 Umstande, 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  $1^0$ . Statt (124) kann man auch schreiben

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

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 fingierten 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 herrührt, 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 ergibt sich so ein Wert von  $l_v$ , der wenig von  $p$  abweichen wird. Wir schreiben etwa

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

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  $A p$  sei. *Mithin liefert Gleichung (128) diejenige Korrektur, 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

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

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

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 Korrektur, 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 geringeren 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.

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 Sättigungszustande 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

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

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)

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

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)

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

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 gültig 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*

*Rauhrost-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,

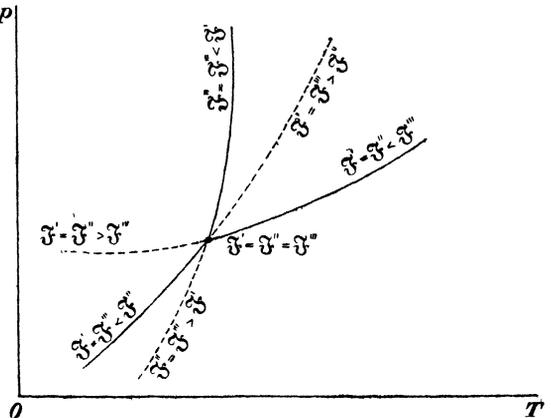


Fig. 5.

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 Vertauschung 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 Parallele 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  $\mathfrak{F}'_p$ ,  $\mathfrak{F}''_p$ ,  $\mathfrak{F}'''_p$ ,  $\mathfrak{F}^{IV}_p$  durch die Gleichung verknüpft sind:

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

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 herrührt, 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 kohlenaurer 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-



gegeben, die durch *dieselben* Werte der Variablen  $p, T, \mu_1, \dots, \mu_k$  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 thatsächlich 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 Durchgange 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 monocyclischer und verwandter Systeme beruht, rührt von *H. v. Helmholtz*<sup>102)</sup> her, während der Grundgedanke dieser Methode wenn auch in weniger bestimmter Form wohl schon früher, z. B. in den vorher genannten Arbeiten von *Rankine* auftritt.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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:

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

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

$$(168) \quad \begin{aligned} \delta (2ni\bar{L}) &= \left[ \sum m (\dot{x} \delta x + \dot{y} \delta y + \dot{z} \delta z) \right]_{t_1}^{t_2} + ni \delta \bar{Q} \\ \text{oder} \\ \frac{\delta \bar{Q}}{\bar{L}} &= \delta \log (i\bar{L})^2 - \frac{[\sum m (\dot{x} \delta x + \dot{y} \delta y + \dot{z} \delta z)]_{t_1}^{t_2}}{ni\bar{L}}. \end{aligned}$$

Wir wollen nun als Definition einer quasiperiodischen Molekularbewegung festsetzen: *i* soll so gewählt werden können, dass

$$(169) \quad \frac{[\sum m (\dot{x} \delta x + \dot{y} \delta y + \dot{z} \delta z)]_1^2}{ni\bar{L}}$$

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 monocyclischen 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 „cyklischen“ 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):

$$(171) \quad P_b = \frac{d}{dt} \left( \frac{\partial H}{\partial \dot{q}_b} \right) = \frac{d p_b}{dt},$$

wobei  $p_b$  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 monocyclisches 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 polycyclischen 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

$$\dot{q}_b = n\dot{q}_b^0, \quad p_b = np_b^0, \quad L = n^2 L^0,$$

wobei jetzt  $n$  die einzige Variable ist, und

$$dQ = \Sigma n\dot{q}_b^0 d(np_b^0) = n dn \Sigma \dot{q}_b^0 p_b^0 = 2n dn L^0,$$

mithin

$$(174) \quad \frac{dQ}{L} = 2d \log n.$$

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  $L_b$  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  $f(q_a) \cdot \varphi(\dot{q}_b)$ . 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 monocyclische 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 monocyclischen Systems liefert eine Welle mit einem radial von ihr auslaufenden Arm, beide masselos 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 cyclische 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  $r^2 \dot{\theta} = 2L/m\dot{\theta} = Li/m\pi$  ist, schreiben  $d \log (iL)^2$ . Die erstere Schreibweise entspricht den Entwicklungen 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 unver-

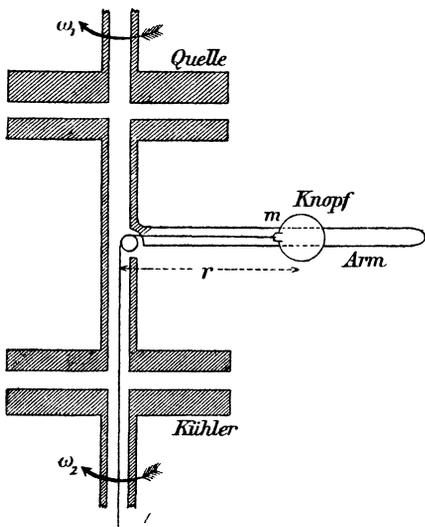


Fig. 6.

änderlichen 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

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 monocyclische Eigenschaften nicht zu haben braucht, allemal ein monocyclisches 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 monocyclisch; wohl aber bildet ein Strom von solchen Teilchen, dessen Dichtigkeit an jeder Stelle unabhängig von der Zeit ist — also eine Art Saturnsring — ein monocyclisches System. Hier findet *Boltzmann*

$$dQ = Ld \log \frac{a^2}{L};$$

als cyclische 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 monocyclisch. 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 monocyclisch ist, sofern Änderungen in der Grösse des Winkels  $D$  in Betracht gezogen werden.

*Boltzmann* hat schliesslich gezeigt, dass ein Gas, dessen Molekeln nach dem *Boltzmann-Maxwell*'schen Gesetz verteilt sind, ähnliche Eigenschaften besitzt, wie die monocyclischen 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 monocyclische 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 cyclischen Impulskoordinaten,  $L_1, L_2$  die lebendigen Kräfte der cyclischen 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 Zustandsgrössen 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 monocyclischen System mitgeteilt oder entzogen werden kann, dass es mit einem andern monocyclischen 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 ergibt sich das dynamische Gegenbild für die begrenzte Arbeitsfähigkeit der Wärme in umkehrbaren Prozessen unmittelbar.

Analogieen 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. Andererseits 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 Hülfe 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* einführte. 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 Wärme-gleichgewicht 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>3</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

$$m \frac{du}{dt} = m \frac{d^2x}{dt^2} = - \frac{\partial V}{\partial x}$$

liefert

$$\frac{d}{dt} \left( \frac{1}{2} m u^2 \right) = - u \frac{\partial V}{\partial x}.$$

Bei nochmaligem Differenzieren wird speciell 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:

$$(176) \quad \left\{ \begin{aligned} \left[ \frac{d^2}{dt^2} \left( \frac{1}{2} m_1 u_1^2 \right) \right] &= \frac{1}{m_1} \left[ \left( \frac{\partial V}{\partial x_1} \right)^2 \right] \\ &- [u_1^2] \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial x_1^2} \right] - [u_1 v_1] \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial y_1} \right] - [u_1 w_1] \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial z_1} \right] \\ &- \sum_{r=2}^n \left\{ [u_1 u_r] \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial x_r} \right] + [u_1 v_r] \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial y_r} \right] + [u_1 w_r] \left[ \frac{\partial^2 V}{\partial x_1 \partial z_r} \right] \right\}. \end{aligned} \right.$$

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.