

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_0066

LOG Titel: I. Der erste und zweite Hauptsatz.

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

Name	Zeichen	Andere Bezeichnungen	Formeln
Spezifische Wärme im Sättigungszustande für die höhere und niedere Phase.....	γ', γ''	$c_1, c_2^{1)}, h_1, h_2^{1)}$	$\begin{cases} \gamma' = \left(\frac{dq'}{dT}\right)_{\varphi=0}, \\ \gamma'' = \left(\frac{dq''}{dT}\right)_{\varphi=0}, \end{cases}$ wo $\varphi(p, T) = 0$ die Gleichung der Sättigungskurve
Latente Wärme des Überganges aus der höheren in die niedere Phase ...	λ	$r^{1)}$	$\lambda = \left(\frac{dq}{dx}\right)_T$
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*¹⁾, *Descartes*²⁾, *Locke*³⁾ u. a. finden. Im Jahre 1798 beschrieb Graf *Rumford*⁴⁾ 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*⁵⁾ 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 II², p. 353—388.

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

Die ersten zahlenmässigen Bestimmungen des Verhältnisses zwischen verlornen Arbeit und erzeugter Wärme⁶⁾ verdankt man *Robert Mayer*⁷⁾ in Heilbronn (Mai 1842) und *James Prescott Joule*⁸⁾ 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 Forschern⁹⁾ 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*¹⁰⁾. 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* (Forhandling 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°C . oder, wie man sie heutzutage aus experimentellen Gründen zu definieren vorzieht¹¹⁾, von $14\frac{1}{2}^{\circ}$ auf $15\frac{1}{2}^{\circ}$ steigert¹²⁾. Die grosse Calorie (Kilogrammcallee) ist diejenige Wärmemenge, durch die 1 kg Wasser von 0° auf 1°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 wird¹³⁾.

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° 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° erwärmt, ohne Angabe der Anfangstemperatur. Es ist aber die Wärmemenge, die Wasser von 20° auf 21° erwärmt, nicht genau dieselbe, wie die normale Calorie, durch die das Wasser von 0° auf 1° erwärmt wird. So definiert ist daher die Calorie keine absolute Wärmeinheit, 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* Variabeln 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 Variabeln 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 $dW = p dV$. 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 Variabeln, die erforderlich sind, um den Zustand des Systems für den Fall festzulegen, dass dem System keine Wärme zugeführt oder entzogen wird. Diese Variabeln 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*¹⁴).

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 Schriftstellern¹⁵) 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 (Oberflächendrücken und Wärmezufuhren) 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 Berührungsfläche aufeinander wirken. Finden dagegen Fernwirkungen zwischen den Teilen statt, so nimmt der Ausdruck für die Gesamtenergie die Form an¹⁶⁾

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

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 Energie¹⁷⁾ 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 $(\oint)$, so gilt für einen solchen:

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

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

In einem einfachen System ist $dW = p dV$; 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, dass¹⁸⁾

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

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*¹⁹⁾ im Jahre 1824 ausgesprochen und von demselben Standpunkte aus von *Clapeyron*²⁰⁾ im Jahre 1834 näher untersucht worden ist. Seine genaue Form und Bedeutung für die mechanische Wärmetheorie wurde durch *Clausius*²¹⁾ in Deutschland in einer Arbeit vom Jahre 1850 und durch *W. Thomson* (Lord *Kelvin*)²²⁾ 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 Axiom²³⁾ enthalten: *Es kann nie Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren*²⁴⁾ *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 man²⁵⁾, 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.* 21¹ (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 qualitative²⁶⁾ 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 Zusammenrückung 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 verwandeln²⁷⁾. 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).

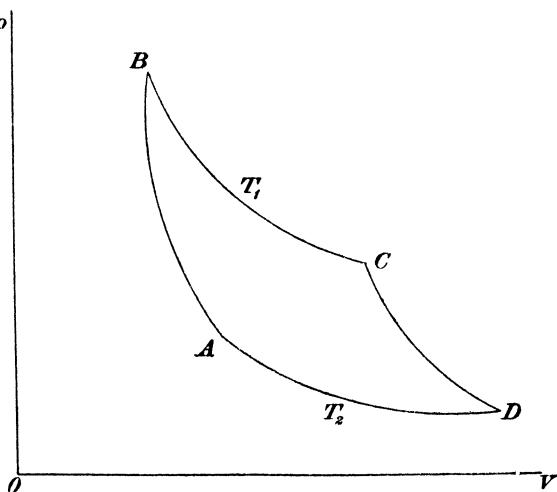


Fig. 1.

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 Kreisprozesses²⁸⁾.

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

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

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

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

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

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

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

oder

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

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

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

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

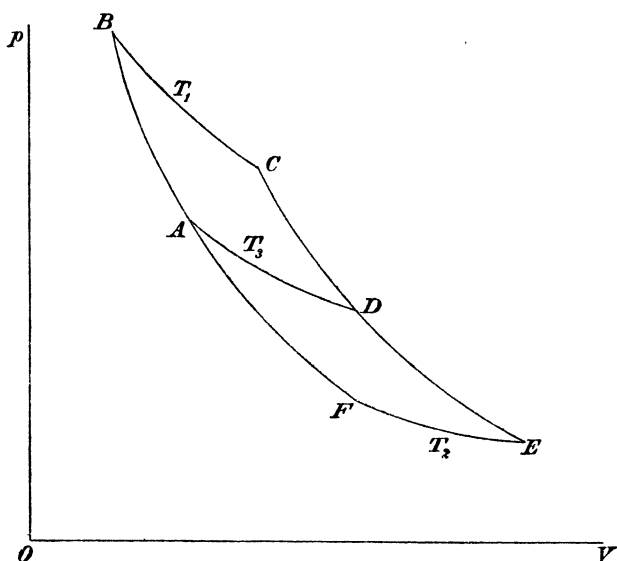


Fig. 2.

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

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

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

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

²⁹⁾ 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° C. sei.

10. Die Carnot'sche Funktion μ 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 wird³⁰). 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 δQ und man definiere eine Grösse l_v („latente Wärme der Volumänderung“, vgl. „Bezeichnungen“ pag. 75)

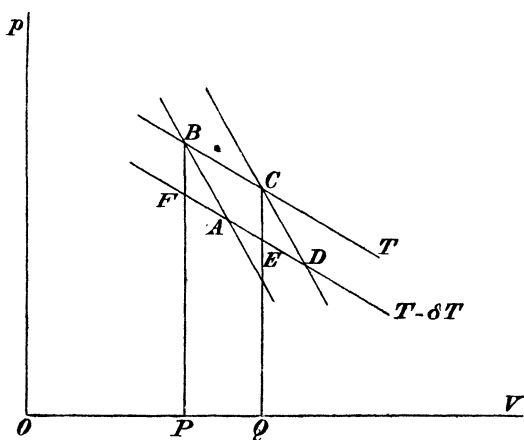


Fig. 3.

dadurch, dass man die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um das Volumen des Arbeitsstoffes bei festgehaltener Temperatur T um δV

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 μ auch gleich:

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

Durch Gleichsetzen der beiden vorangehenden Ausdrücke folgt³¹⁾

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

Nach dem zweiten Hauptsatz ist μ 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*³²⁾ 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 μ , 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

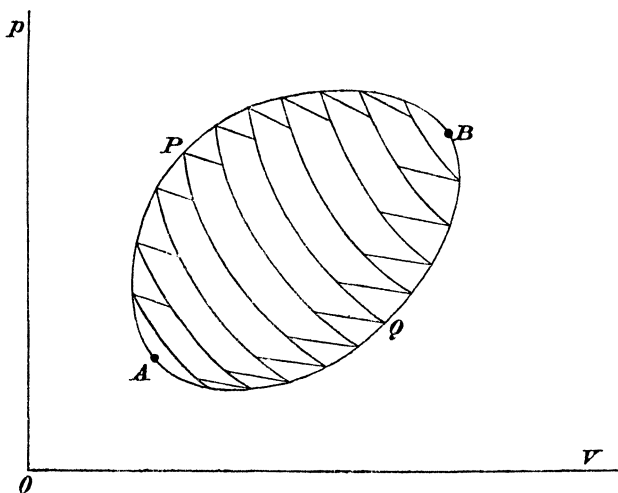


Fig. 4.

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 Indikator-Druck-Volumen-Diagramm 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 umkehrbar³³⁾.

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

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

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

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

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

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

Im ganzen ist also aus M_0 die Wärmemenge

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

verschwunden.

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

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

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

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

Für einen umkehrbaren Prozess gilt daher notwendig:

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

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

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

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

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

konstante C festgelegt³⁴⁾ 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 $(\oint) dQ = 0$.

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

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

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 Teile³⁵⁾, 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:

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

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

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

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

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

Wenn das System einen Kreisprozess durchläuft, bei dem Arbeitsmengen dQ' in Wärme von der Temperatur T verwandelt, 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

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

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

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

In den meisten Fällen (z. B. wenn ein Gas plötzlich in ein Vacuum stürzt, wenn sich zwei Gase rasch mischen, wenn ein gespannter Draht zerreißt, wenn eine Salzlösung plötzlich krystallisiert) ist der Übergang von Arbeit in Wärme nur zum Teil nicht-umkehrbar, sodass ein Teil der erzeugten Wärme dadurch wieder in Arbeit zurückverwandelt werden kann, dass man den Vorgang durch einen umkehrbaren Prozess schliesst und zu dem Anfangsstadium zurückleitet. In solchen Fällen³⁶⁾ kann man wie in Nr. 12 annehmen, dass das betrachtete Element des Systems die Wärme dQ_a 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 $T_0 \sum \left(\int \right) dQ_a / T$. Wäre dieses positiv, so müsste nach dem ersten Hauptsatz eine entsprechende Arbeit geleistet sein, was nach dem zweiten Hauptsatz unmöglich ist, da alle Körper in den Anfangszustand zurückgekehrt sind. Auch kann dieser Ausdruck nicht verschwinden, weil sonst gegen die Voraussetzung der Prozess reversibel wäre. Mithin gilt wieder die *Clausius'sche Ungleichung*.

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

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

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

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

36) Einen interessanten Beweis 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 wie die (an sich bedenkliche) Annahme ausdrücklich als solche formulieren, dass es erlaubt sei, die Welt thermodynamisch wie ein endliches System zu behandeln.

Alsdann können wir auf Grund unserer Entropie-Ungleichung, wenn wir noch den Inhalt des ersten Hauptsatzes hinzunehmen, mit Clausius die beiden stolzen Sätze³⁷⁾ 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 Grenzfalle $T_a = T$ 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

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

³⁷⁾ 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 Γ 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* ³⁸⁾.

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 ³⁹⁾.

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* ⁴⁰⁾.

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 Ausdruck⁴¹⁾ 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 bringt⁴²⁾.

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, Γ_r die Wärmekapazität des r^{ten} Körpers, so wird nach dem zweiten Hauptsatz die von dem r^{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 Temperatúrausgleichs 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 Γ 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 Aussagen⁴³⁾ 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 Differentials dQ ist. Vgl. Zeuner, Grundzüge der mechan. Wärmeth., 2. Aufl., p. 74, wo die fragliche Eigenschaft für den reziproken Wert der Carnot'schen Funktion μ ausgesprochen wird, der mit T identisch ist.