

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_0082

LOG Titel: II. Allgemeine Begriffe und Methoden der Thermodynamik.

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

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

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

Terms and Conditions

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

Each copy of any part of this document must contain these 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

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 Differentialis 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.

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*⁴⁴⁾ als *freie Energie* bezeichnet; sie ist gleichbedeutend mit dem *inneren thermodynamischen Potential* von *Duhem*⁴⁵⁾ und der *mittleren Lagrange-schen Funktion* von *J. J. Thomson*⁴⁶⁾. \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. 1882¹, 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*⁴⁷⁾ 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*⁴⁸⁾ benutzt den Buchstaben ψ für \mathfrak{F}_V , ξ für \mathfrak{F}_P , χ für \mathfrak{F}_S ; das Wort Potential gebraucht *Gibbs* bei chemischen Systemen in einem etwas anderen Sinne (vgl. Nr. 26). *M. Planck*⁴⁹⁾ 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 Untersuchungen⁵⁰⁾ 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*⁵¹⁾ benutzt und geometrisch gedeutet worden (vgl. den folgenden Art.).

Entwickelt man δu nach Potenzen von δs und δv , 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 vorgelegt⁵²⁾ 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*⁵³⁾, 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*⁵⁴⁾ die thermodynamische Stabilität eines allgemeinen Systems, indem er sich auf das *Dirichlet'sche*⁵⁵⁾ 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 Ω 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 dass⁵⁶⁾

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

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

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

vergleicht man dieses mit (69), so ergibt sich

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

Ähnlich erhält man:

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

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

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

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

und durch Vergleichung mit (70)

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

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

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

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

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

oder

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

In Worten heisst dieses: *Die Elastizitätsmoduln für adiabatische und isotherme Zustandsänderungen verhalten sich ebenso wie die spezifischen 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, α, β, γ die abhängigen Variablen. Dann hat man⁵⁷⁾

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

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

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

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

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

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 darstellen⁵⁸⁾.

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 γ_p und γ_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 werden⁶⁰). 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.

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

Nun gelten die selbstverständlichen Beziehungen:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Wenn ein Stoff isothermisch gedehnt wird, nimmt er mit zunehmendem Volumen Wärme auf oder 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*⁶¹⁾ 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 ξ, η, ζ 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 ρ 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 ρu 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 Beziehungen⁶²⁾ 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 ε' im vorliegenden Falle die beiden Grössen ε_y und ε_z vertritt. Die Grösse ϱ 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 σ_x / ε_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 Experimentes⁶³⁾ 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.