

## 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\_0083

**LOG Titel:** 16. Thermodynamische Potentiale

**LOG Typ:** chapter

## Übergeordnetes Werk

**Werk Id:** PPN360504019

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

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

## Terms and Conditions

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

Each copy of any part of this document must contain there Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

## Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen  
Georg-August-Universität Göttingen  
Platz der Göttinger Sieben 1  
37073 Göttingen  
Germany  
Email: [gdz@sub.uni-goettingen.de](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

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

## II. Allgemeine Begriffe und Methoden der Thermodynamik.

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

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

und

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

dann wird mit Rücksicht auf (38)

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

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

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

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

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

nun wird

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

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

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

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

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

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

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

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

Von besonderer Wichtigkeit ist der Fall eines einfachen Systems (z. B. einer Flüssigkeit). Hier tritt neben  $S$  oder  $T$  als einzige zur Festlegung des Zustandes noch erforderliche Koordinate das Volumen der Flüssigkeit  $V$  auf; da die Arbeit einer Volumvermehrung  $dV$  gleich  $pdV$  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:

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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