

## 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\_0470

**LOG Titel:** 1. Erster und zweiter 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 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](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

## I. Allgemeine thermodynamische und statistische Gesetze.

**1. Erster und zweiter Hauptsatz. I. Hauptsatz.** Die Energie  $U$  ist eine Größe, die durch den Zustand des betrachteten Systems eindeutig gegeben ist. Führen wir unser System aus dem Zustand 1 in den Zustand 2 über, so ist die Energiedifferenz

$$U_2 - U_1 = Q + A,$$

wo  $Q$  die zugeführte Wärmemenge,  $A$  die aufgewendete Arbeit ist. Von unserem jetzigen Standpunkt aus ist nur die Differenz  $U_2 - U_1$  definiert, Zustände, die sich nicht ineinander überführen lassen, sind in bezug auf ihre Energie miteinander nicht vergleichbar.

Bei Prozessen unter konstantem Druck  $p_0$  ist  $A = -p_0(V_2 - V_1)$ , also  $Q_p = (U + p_0V)_2 - (U + p_0V)_1$ . Die Größe  $Q_p$  nennt man die Wärmetönung bei konstantem Druck, die Größe  $\chi = U + p_0V$  die Wärmefunktion bei konstantem Druck.<sup>1)</sup>

Weiter ist selbstverständlich

$$(1) \quad (U_2 - U_1)_T = (U_2 - U_1)_{T_0} + \int_{T_0}^T \left( \frac{dU_2}{dT} - \frac{dU_1}{dT} \right) dT,$$

und wenn, wie gewöhnlich bei konstantem Volumen  $A = 0$ ,  $U_2 - U_1 = Q_v$  ist,

$$(1a) \quad Q_{vT} = Q_{vT_0} + \int_{T_0}^T (\gamma_{v_2} - \gamma_{v_1}) dT,$$

$$\text{ebenso} \quad Q_{pT} = Q_{pT_0} + \int_{T_0}^T (\gamma_{p_2} - \gamma_{p_1}) dT.^2)$$

Wir machen für  $U$  folgende Voraussetzung: Es soll  $U$  für ein homogenes System von der gewöhnlich benützten Größenordnung in eine gut konvergente Reihe entwickelbar sein, deren erstes Glied proportional dem Volumen, aber unabhängig von seiner Form und von der Umgebung, deren zweites Glied proportional der Oberfläche, aber unabhängig von der Form und von der weiteren Umgebung der Oberfläche ist, usw.

Diese Annahme wird stets gemacht, konnte aber bisher nur in einzelnen Fällen bewiesen werden. In dieser Annahme steckt, daß die Volumenenergie (das erste Glied der Reihe) additiv ist. Das zweite Glied gibt Anlaß zu den Kapillarserscheinungen.

**II. Hauptsatz.** Die Thermodynamik sagt aus, daß eine weitere eindeutige Funktion des Zustandes die Entropie  $S$  ist. Die Differenz

1) Gibbs, p. 110; Bryan, p. 74.

2) G. Kirchhoff, Pogg. Ann. 103 (1858), p. 203; Bryan 68 u. 69.

der Entropien der Zustände 1 und 2 ist

$$(2) \quad S_2 - S_1 = \int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = \int_1^2 \frac{dU + p dV}{T},$$

wenn  $\delta Q$  die bei *reversiblen* Übergang zugeführte Wärmemenge ist. Auch die Entropien zweier Zustände lassen sich nur vergleichen, wenn die beiden Zustände reversibel ineinander überführbar sind.

Über die Entropie machen wir die gleiche Annahme der Entwickelbarkeit wie über die Energie.

Aus Gleichung (2) ergibt sich für homogene, einheitliche Körper

$$(2a) \quad S = \int \frac{\gamma_p}{T} dT + f_1(p) = \int \frac{\gamma_V}{T} dT + f_2(V),$$

wo  $f_1, f_2$  noch vom Bezugszustand und den Mengen, nicht aber von  $T$  abhängen.

**2. Allgemeines über Gleichgewichte.** Unsere Aufgabe wird im allgemeinen die Betrachtung von Gleichgewichten sein. Wir untersuchen ein System, das aus (einem oder mehreren) homogenen Teilen (Phasen) besteht, die einzeln so ausgedehnt sind, daß wir uns mit dem ersten Glied unserer Reihenentwicklung begnügen können. Jede Phase kann auch mehrere unabhängige Bestandteile enthalten.

Dann ist es wesentlich, ob die Phasen direkt aneinandergrenzen oder ob die Trennungsf lächen die Eigenschaften halbdurchlässiger Wände haben. Im letzteren Fall seien etwa  $A$  die Stoffe, für die die Wand durchlässig ist,  $B$  diejenigen, für welche sie es nicht ist. Die Undurchlässigkeit besteht darin, daß die Einstellung des Gleichgewichtes von  $B$  auf beiden Seiten viel länger dauert als bei  $A$ , nicht aber etwa darin, daß im Gleichgewicht  $B$  auf der einen Seite der Wand in viel größerer Menge vorhanden ist als auf der anderen.<sup>4)</sup> Bei Vorhandensein solcher halbdurchlässiger Wände stellen wir unsere Betrachtungen zu einem Zeitpunkt an, wo sich für  $A$  das Gleichgewicht schon hergestellt hat, für  $B$  aber nicht. Mit ähnlichen Abstraktionen von künstlich herabgesetzten Teilreaktionsgeschwindigkeiten

3) *Bryan* 13.

4) In einem Gas, das nur Moleküle durchläßt, deren Normalgeschwindigkeit über einer gewissen Grenze liegt, vermindert ein Potentialfeld zwar die absolute pro Zeiteinheit durchtretende Gasmenge, nicht aber ihr Verhältnis zur Gleichgewichtsmenge, also auch nicht die Einstellzeit, hat daher nicht die Eigenschaften einer solchen Wand, wohl aber genügen zwei entgegengesetzte solche Felder. Auch materielle Wände können wir als zwei entgegengesetzte Potentialfelder idealisieren. Vgl. *K. F. Herzfeld*, *Ann. Phys.* 56 (1918), p. 133.