

# **Universitäts- und Landesbibliothek Tirol**

## **Vorlesungen über theoretische Physik**

Vorlesungen über Theorie der Wärme

**Helmholtz, Hermann von**

**Leipzig, 1903**

Zweiter Theil. Thermodynamik oder mechanische Wärmetheorie

## Zweiter Theil.

### Thermodynamik oder mechanische Wärmetheorie.

---

#### Erster Abschnitt.

#### Die beiden Hauptsätze und ihre unmittelbaren Anwendungen.

---

##### Erstes Kapitel.

##### Der erste Hauptsatz.

---

#### § 45. Die Constanz der Energie und die Wärme als Arbeitsäquivalent.

Soweit die bisherigen Betrachtungen reichen, konnte die Wärme angesehen werden als ein materielles Agens von konstanter Quantität, unzerstörbar und unerzeugbar, wie es eben Materien sind, wenn wir noch zugeben, daß unter Umständen ein Theil dieses Agens in einen für das Thermometer unfühlbaren Zustand übergehen kann, so, als wäre es fest gebunden durch die ponderablen Substanzen, in denen es steckt. Diese Vorstellung der älteren Physiker wurde unhaltbar durch die Erkenntniß, daß doch bei gewissen Vorgängen die Menge jenes Agens auch vermehrt oder vermindert werden kann; und zwar waren dies hauptsächlich solche Vorgänge, bei denen gleichzeitig irgend eine mechanische Arbeitsleistung entweder erzeugt, nach außen geliefert wurde, oder von außen her zugeführt wurde und verschwand. Die ersten Erfahrungen dieser Art betrafen die Reibungswärme.

Es hatte schon Graf RUMFORD in der Münchener Kanonengießerei zu Anfang dieses Jahrhunderts<sup>1)</sup> sich gewundert über die starke Erhitzung des Metalls, welche beim Ausbohren des Laufes auftrat. Er fand, daß ein erhebliches Quantum Wasser, welches in das Innere des Kanonenlaufes gegossen war, während des Bohrens

---

<sup>1)</sup> An inquiry concerning the heat which is caused by friction, Phil. Trans. 1798; Experimental investigations concerning heat, NICHOLSON'S Journal XII. 1805.

bis nahe zum Sieden erhitzt wurde. Für die damaligen Physiker war das Experiment immer noch nicht überzeugend genug; sie nahmen den Ausweg, daß gewissermaßen latente Wärme in dem zusammenhängenden Metall stecken konnte, welche durch Zerreißen des Zusammenhanges, oder durch Kompression der Spähne freigemacht würde. Zwar war ihnen dieser Ausweg schon dadurch erschwert, daß die Erhitzung besonders stark wurde, wenn der Bohrer stumpf gemacht war und wenig Metallspähne erzeugte, aber dieselbe Kraft ihn gegen das Metall drückte wie in anderen Fällen. Vollkommen beweisend schnitt dann HUMPHRY DAVY jenen Ausweg ab, in dem er den Versuch in einer Weise vervollkommnete, daß man nachher nicht mehr in Zustände unbestimmt geänderten Zusammenhanges hinein kam, die Gelegenheit zu Zweifeln geben konnten. Er brachte zwei Eisplatten in einer Umgebung von  $0^{\circ}$  unter Reibung zur Rotation aufeinander und zeigte, daß sie schmolzen. Das Wasser, welches dabei entsteht, hat seine gewöhnliche Natur und man kann nicht annehmen, daß irgend welche mechanische Besonderheit in ihm vorhanden sei, ebenso wenig wie eine solche vorher in dem Eis vorhanden gewesen war. Trotzdem wurde diejenige, bekannte, Wärmemenge erzeugt, welche zum Schmelzen des Eises gebraucht wird. Dies war wohl der erste schlagende Versuch, welcher zeigte, daß wirklich Wärme, die man sonst nur von anderen warmen Körpern herzunehmen wußte, erzeugt werden konnte unter gleichzeitigem Verbrauch von mechanischer Arbeit bei der Reibung.

Weiterhin erkannte man auch, daß bei den Dampfmaschinen in außerordentlich großem Maße mechanische Arbeit gewonnen werden konnte, während gleichzeitig Wärme verloren ging. Ob letzteres geschah, konnte allerdings zunächst zweifelhaft erscheinen. Die Maschine leistet Arbeit bei der Ausdehnung der heißen Wasserdämpfe im Cylinder, wenn deren Druck den Stempel vorwärts treibt. Dafür geht dann bei demselben Prozeß Wärme verloren, indem sich der Dampf, wie alle gasförmigen Körper, bei schneller Ausdehnung abkühlt. Nun konnte man zunächst noch annehmen, die latente Wärme, die ja schon in einem Dampf gegenüber dem flüssigen Zustande gewissermaßen in chemischer Bindung vorhanden ist und zur Constitution des Dampfes gehört, sei in einem Gase oder Dampfe um so größer, je geringer seine Dichtigkeit ist, so daß bei Ausdehnung entweder Wärmezufuhr von außen stattfinden, oder wenn diese ausbleibt, Abkühlung eintreten muß. Versuche ergaben aber, daß diese Abkühlung dann nicht eintrat, wenn

die Ausdehnung stattfand ohne Ueberwindung eines Gegendrucks oder Leistung einer anderen äusseren Arbeit, welche also wesentlich ist. Im Falle der Dampfmaschine ist es der Gegendruck, den der Dampf an dem absperrenden Stempel findet; er selbst drückt gegen den Stempel; giebt der Stempel nach, so wird durch den Druck des Gases mechanische Arbeit geleistet und die im Dampf bei der Ausdehnung verschwindende Wärme wird zur Leistung dieser Arbeit verwendet.

Endlich konnte man, so lange die Emanationstheorie des Lichtes unwiderlegt war, die Erscheinungen der Strahlung noch durch Emission von Wärmetheilchen erklären. Nachdem man aber die zwingende Nothwendigkeit der Undulationstheorie erkannt hatte, mußte man auch die Consequenz ziehen, dafs bei der Ausstrahlung eines Körpers auf Kosten eines Theiles seines Wärmehaltes Aetherwellen entstehen, die umgekehrt bei der Absorption vernichtet werden, während an ihrer Stelle wiederum Erwärmung des bestrahlten Körpers auftritt.

---

Wenn eine Masse  $m$  vom Zustande der Ruhe ausgehend durch die Wirkung von Kräften eine bestimmte Geschwindigkeit  $v$  erlangt, so gilt bekanntlich der Satz, dafs die lebendige Kraft ( $\frac{1}{2} m v^2$ ) gleich ist der Arbeit, welche die Kräfte geleistet haben, d. h. gleich dem Producte aus der Kraft multiplicirt mit der Strecke, um welche der Angriffspunkt der Kraft in Richtung derselben sich bewegt hat (bezw. einem aus dieser Differentialdefinition abgeleiteten Integralausdrucke). Wir können die lebendige Kraft als das Aequivalent der geleisteten Arbeit auffassen, welches Aequivalent durch die neu hervorgerufene Bewegung der Masse repräsentirt wird. Die lebendige Kraft pflegt man auch als kinetische oder actuelle Energie zu bezeichnen; wenn die Kräfte Arbeit leisten, so stellt man sich vor, dafs diese gewissermafsen aus einem Vorrathe an Arbeitsfähigkeit der Kräfte ausgegeben wird, aus einem Vorrathe an potentieller Arbeit oder potentieller Energie, welche noch verausgabt werden kann, wenn die betreffenden Kräfte Bewegungen hervorbringen und dann gewonnen wird als actuelle Arbeit oder als die ihr äquivalente kinetische Energie. Letztere ist also auch durchaus äquivalent einer potentiellen Arbeit; beide verwandeln sich in einander. Ein Gewicht, dem eine bestimmte aufwärts gerichtete Geschwindigkeit ertheilt wird, kann in die Höhe steigen; seine kinetische Energie nimmt ab, und um ebenso viel wächst mit der höheren Lage der Vorrath an potentieller Arbeitsfähigkeit der Schwere. Es kann

wieder herabfallen von seiner Höhe; dabei nimmt der Vorrath an potentieller Arbeit ab, es wird actuelle Arbeit durch die Schwere geleistet, deren Aequivalent die gewonnene kinetische Energie ist. Beide Formen der Arbeit oder der Energie können also in einander übergehen; ihre Summe aber ist unveränderlich: das ist der Satz von der Constanz der Energie für Bewegungserscheinungen. Mechanische Kräfte, für welche dieser „Satz von der lebendigen Kraft“ gilt, müssen entweder nur abhängig sein von der gegenseitigen Lage der Massenpunkte, aber unabhängig von den Geschwindigkeiten und Beschleunigungen; oder aber sie müssen in jedem Augenblick senkrecht zur Richtung der momentanen Bewegung gerichtet sein.<sup>1)</sup> Die Reibung ist aber keine derartige Kraft; denn sie hängt ab von der Geschwindigkeit und ist der augenblicklichen Bewegung stets entgegengesetzt gerichtet.

Bei der Ausdehnung eines comprimierten Gases können nun beide Arten mechanischer Arbeit neu gewonnen werden. Wir denken uns das zusammengedrückte Gas enthalten in einem vertical stehenden Cylinder  $C$  (Figur 24) mit festem Boden und Seitenwänden,

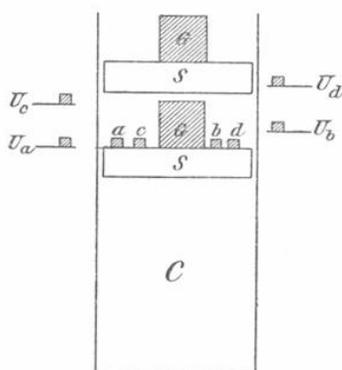


Fig. 24.

nach oben aber abgeschlossen durch einen beweglichen Stempel  $S$ . Der Gegendruck, welchen dieser dem Gase entgegengesetzt, sei durch ihn belastende Gewichte hervorgerufen. Indem man nun diese Gewichte vermindert, kann man das Gas sich ausdehnen lassen. Das übrig bleibende Gewicht  $G$  wird dabei gehoben; während die von dem Stempel  $S$  nach und nach weggenommenen Gewichte  $abcd$  bei der Wegnahme je auf eine in gleicher Höhe

befindliche Unterlage  $U_a$  bzw.  $U_b$  u. s. f. abgesetzt werden können. Durch die Hebung von  $G$  leistet das Gas der Schwere entgegen Arbeit, während deren potentielle Arbeitsfähigkeit vermehrt wird. Dies ist in demjenigen Falle die einzige Form von Arbeitsgewinn, dafs der Druck des Gases in jedem Augenblick nur gerade eben hinreicht, den Gegendruck zu überwinden, also nur außerordentlich wenig größer

<sup>1)</sup> Vergl. HELMHOLTZ' Abhandlung „Ueber die Erhaltung der Kraft“, Berlin 1847; Wissenschaftliche Abh., Leipzig 1882, Bd. I, p. 12; an letzterem Ort auch die Zusätze (3) und (4), p. 70 und 71; ersterer veranlaßt durch eine Bemerkung von Herrn LIPSCHITZ.

ist, als letzterer, so daß die Geschwindigkeit, mit welcher der Stempel zurückweicht, stets sehr klein bleibt. Dies kann man dadurch verwirklichen, daß man die einzeln wegzunehmenden Gewichte  $a b c$  u. s. w. von sehr geringer Größe wählt. — Hat dagegen der Druck des Gases auf den ganzen Stempel einen endlichen Ueberschuß über den Gegendruck, so wird der Stempel sich mit endlicher und beschleunigter Geschwindigkeit fortbewegen, wie das Geschoss im Laufe des Geschützes, und die Ausdehnung des Gases liefert auch noch das Arbeitsäquivalent der lebendigen Kraft der bewegten Masse; das Gas würde allein diese liefern, wenn der Gegendruck gleich Null oder doch zu vernachlässigen ist. Beide Formen von mechanischer Arbeit können also neu gewonnen werden, Vermehrung der potentiellen Arbeitsfähigkeit der äußeren Kräfte oder auch, unter Umständen, Vermehrung der kinetischen Energie, während wir sonst wissen, daß ein Gewinn an Gesamtenergie durch rein mechanische Kräfte conservativer Art nicht vorkommt, sondern nur ein Umsatz von potentieller Energie in kinetische oder umgekehrt. Suchen wir bei der Ausdehnung eines Gases nach dem Äquivalent für den Gewinn an mechanischer Energie, so finden wir ihn in dem Wärmeverbrauch, der sich in der Abkühlung des Gases äußert.

Bei der Reibung und beim unelastischen Stofs tritt umgekehrt ein Verlust an mechanischer Arbeit ein; lebendige Kraft z. B. wird in beiden Fällen aufgezehrt ohne gleichzeitige Vermehrung der potentiellen Arbeitsfähigkeit der wirkenden mechanischen Kräfte; dafür wird aber Wärme erzeugt. War diese Auffassung richtig, so mußte man zuerst untersuchen, ob stets für dieselbe verbrauchte mechanische Arbeit auch ein gleiches Wärmequantum erzeugt werde, und umgekehrt. Für die erstere, bei der Reibung eintretende Umwandlung hat JOULE<sup>1)</sup> diese Bestätigung geliefert. Es standen ihm in der Brauerei zu Salford bei Manchester, in welcher ihn sein Beruf beschäftigte, die erforderlichen großen Kräfte zur Verfügung, welche fähig waren, größere Wärmemengen zu erzeugen, und es gelang seinen andauernden Bemühungen, die Fehlerquellen schließlichs erfolgreich zu beseitigen. Seine Versuche bestätigten in der That, daß die erzeugten Wärmemengen proportional sind der verzehrten mechanischen Arbeit, so daß ein bestimmtes Äquivalentverhältniß zwischen Wärme

<sup>1)</sup> JOULE'S vom Jahre 1843 an veröffentlichten „Abhandlungen über das mechanische Wärmeäquivalent“ sind zusammengestellt und übersetzt worden von SPENGLER; Braunschweig 1872. A. d. H.

und Arbeit besteht. Bei JOULE's genauesten Bestimmungen wurden Flüssigkeiten gegen feste Wände in Reibung versetzt; dabei konnte er am sichersten sein, daß nicht, wie bei Reibung zweier fester Körper an einander mechanische Aenderungen der Structur eintreten. Das Resultat der Reibungsversuche von Wasser gegen Messing war, daß zur Erzeugung einer großen Calorie eine Arbeit verbraucht wird, welche in der Breite von Manchester ein Kilogramm um eine Höhe von  $423.9$  m zu heben im Stande ist; zwei Versuchsreihen mit Reibung von Quecksilber gegen Eisen ergaben  $424.0$  bzw.  $425.4$ ; zwei für Reibung von Eisen gegen Eisen in einem mit Quecksilber gefüllten Gefäß  $425.7$  und  $424.6$ . Es zeigt sich also in der That, daß bei sehr verschiedenen Fällen von Reibung außerordentlich nahe immer dieselbe Arbeitsgröße als mechanisches Aequivalent der Wärmeeinheit gefunden wird; auf die Bestimmung aus der Arbeit der Gase, welche nahe denselben Werth ergibt, werden wir später zurückkommen.<sup>1)</sup> Die Einheit der obigen Zahl ist im conventionellen Maßsystem Kilogrammometer; im absoluten: Kilogrammometer mal der Schwerebeschleunigung  $g$ ; wir wollen jenen Werth des mechanischen Wärmeäquivalents nach JOULE mit  $J$  bezeichnen. Seine Bedeutung kann auch dahin ausgesprochen werden, daß die Wärmemenge, welche eine beliebige Wassermasse um  $1^{\circ}$  erwärmt, äquivalent ist der Arbeit bei einer Hebung derselben um  $J$ -Meter für den Werth der Schwere in Manchester.

Die alte Vorstellung von der Unzerstörbarkeit der Wärme als eines materiellen Agens muß also fallen; denn diese kann, und zwar sogar in unbegrenzter Menge aus mechanischer Arbeit entstehen und sich in solche verwandeln. Führen wir nun aber statt der Wärmemengen deren Arbeitsäquivalent ein, so gilt auch für Prozesse mit Verwandlungen von Wärme in Arbeit und umgekehrt das Gesetz von der Unzerstörbarkeit der Arbeitsäquivalente, von der Constanz der Energie, deren Formen: lebendige Kraft, potentielle Arbeitsfähigkeit, Wärme, in einander übergehen können, während ihre Summe unveränderlich ist. Und dies Gesetz gilt auch für alle anderen Umwandlungsprozesse in der Natur. Elektrische, chemische Formen der Energie treten auf; bilden wir ihre Arbeitsäquivalente

<sup>1)</sup> Letzteres ist die von JULIUS ROBERT MAYER im Jahre 1842 (Annalen der Chemie und Pharmacie von WÖHLER und LIEBIG, Bd. 42, p. 233 ff.) zuerst ausgeführte Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalents, die ihn in Folge der Benutzung mangelhaft bestimmter experimenteller Daten zu dem unrichtigen Werthe 365 führte. Siehe seine „Mechanik der Wärme in gesammelten Schriften“ 3. Aufl. Stuttgart 1893. A. d. H.

und ziehen sie mit in Betracht, so finden wir bei der größten Mannigfaltigkeit in der Form ihrer Aeußerung stets die Unzerstörbarkeit der Energie; bei unveränderter Quantität wechselt nur die Erscheinungsweise; mechanische Aequivalente können sich verwandeln in äquivalente irgend welcher anderer Form und diese wiederum in einander; aber insgesamt können sie weder vermehrt, noch vermindert werden durch irgend einen uns bekannten Naturprocess. Betrachten wir z. B. die Wärmeentwicklung in einem Leiter durch bewegte Elektrizität. Es wird Wärme erzeugt; dafür verschwindet entweder elektrische Arbeitsfähigkeit: die elektrischen Spannungen, die Potentialdifferenzen gleichen sich aus; oder die chemischen Spannkraft, welche in den galvanischen Zellen den Strom hervorbringen, werden erschöpft. Das getrennte Nebeneinander von Zink und Schwefelsäure bedeutet einen potentiellen Vorrath an chemischer Wärmeerzeugung, die bei der einfachen Lösung des Zinks actuell werden kann. Läßt man aber das Zink sich als Platte eines galvanischen Elementes auflösen, so erhält man statt der directen Wärmeerzeugung zunächst die in dem galvanischen Strom repräsentirte Energie. Diese kann man dann in den Leitungswiderständen aufs Neue in eine äquivalente Wärmemenge verwandeln; statt dessen können aber auch andere Arbeitsleistungen hervorgebracht werden; es können Magnete durch den Strom in Bewegung gesetzt werden; es können anderweitige chemische Verbindungen gebildet oder zerlegt werden durch Prozesse, bei denen Wärme gebunden wird. Namentlich für alle solche Umwandlungen der elektrischen Energie in mechanische und thermische hat wiederum JOULE nachgewiesen, daß stets ohne Verlust für die Arbeitsäquivalente der einen Art die der anderen auftreten. Und analog verhält es sich nach unserer jetzigen Kenntnifs ausnahmslos in allen anderen Fällen.

In Bezug auf die Wärme werden wir demnach zu der Ansicht geführt, daß erhöhte Temperatur einen Zustand repräsentirt, bei welchem im Inneren des erwärmten Körpers gewisse Arbeitsäquivalente stecken. Das würden theils lebendige Kräfte sein können, wenn wir uns die Atome in sehr schneller, innerhalb sehr kleiner Strecken hin- und herfahrender, oder oscillirender Bewegung vorstellen, die nach außen hin als „Warmheit“ in Erscheinung tritt. Theils müssen wir bei den Aenderungen des Aggregatzustandes, wo Wärme latent wird, uns diese repräsentirt vorstellen durch gewisse dauernde Veränderungen in der Anordnung der Molekeln, welche nur unter Aufwand von Arbeit hergestellt werden können,

z. B. Trennung der Molekeln von einander unter Ueberwindung ihrer gegenseitigen Anziehung. Gerade letztere Vorstellung trifft offenbar zu bei der Verdampfung, bei welcher die Molekeln sich in sehr viel weitere Abstände von einander entfernen, als sie im flüssigen Aggregatzustande hatten. Das wäre ein Proceß derselben Art, wie wenn wir einem Steine eine Geschwindigkeit nach oben geben, ihn dadurch von der Erde, welche ihn anzieht, wegtreiben, und er dann oben liegen bleibt auf irgend einer Stelle, wo er Unterstützung findet; die lebendige Kraft ist verschwunden, aber er repräsentirt eine potentielle Arbeitsgröße. Vollkommen analog diesem Bilde bringen wir die Molekeln eines verdampfenden Körpers durch Mittheilung starker Wärmebewegung in solche Geschwindigkeit, daß dieselbe ausreicht zur Ueberwindung der Anziehungskräfte, welche sie im flüssigen Zustande zusammenhalten. Beim Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand findet keine starke Volumenvergrößerung statt; dabei werden also nicht wohl die ganzen Molekeln in wesentlich größere Distanzen von ihren Nachbarn gebracht. Aber die Starrheit und Unveränderlichkeit der Molekeln fester Körper ist nur begrifflich, wenn wir uns bei ihnen jede Molekel aus einer größeren Zahl von Theilmolekeln zusammengesetzt denken. Der Wärmeverbrauch beim Schmelzen erklärt sich dann als die Arbeit gegen diejenigen Kräfte in der Molekel, welche die Theilmolekel in ihr zusammenhalten; nach dem Schmelzen sind diese Gruppen auseinandergerissen in kleinere Molekeln, welche dem tropfbar flüssigen Zustande entsprechen.

So würden wir uns die Steigerung der inneren Energie bei Erwärmung der Körper vorzustellen haben.

#### § 46. Analytische Formulirung des ersten Hauptsatzes.

Unsere neu gewonnene Anschauung von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit, den sogenannten ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, wollen wir anwenden auf die Aenderungen des Zustandes eines Körpers, und zwar wollen wir unsere Betrachtungen stets beziehen auf ein Quantum des betreffenden Körpers gleich der Masseneinheit. Einmal kann sich die Temperatur ändern; andererseits können aber auch noch andere Zustandsänderungen vor sich gehen, welche durch weitere Beobachtungen festzustellen und zu messen sind; z. B. kann das Volumen veränderlich sein und ebenso der Druck, welchen der Körper ausübt, oder welcher von außen her auf ihn ausgeübt werden muß, um ihn in seinem Zu-

stande zu erhalten. Die Gröfsen, welche für den augenblicklichen Zustand eines Körpers charakteristisch sind, brauchen nicht alle unabhängig von einander zu sein. Bei den meisten Körpern, wenigstens bei allen denjenigen, welche isotrop sind, d. h. welche nicht nach verschiedenen Richtungen hin verschiedene Eigenschaften zeigen, kann der gegenwärtige Zustand vollkommen defnirt werden durch Angabe der Temperatur und des Volumens der Masseneinheit; der Druck ist damit zugleich gegeben, wenn noch bekannt ist, in welcher Weise der Druck  $p$  sich mit Temperatur  $\vartheta$  und Volumen  $v$  ändert. Bei den vollkommenen Gasen z. B. ist  $p$  umgekehrt proportional  $v$  und direct proportional  $\vartheta$  (vom absoluten Nullpunkt an gerechnet). Die zwischen den Variablen, welche den Zustand beschreiben, bestehende Beziehung nennt man die Zustandsgleichung des betreffenden Körpers; für ein ideales Gas würde sie z. B. nach § 2 p. 12 lauten:  $p v = R \cdot \vartheta$ , wenn wir mit  $R$  eine Constante bezeichnen. Allgemein kann man von den Gröfsen, welche in einer solchen Gleichung vorkommen, jede einzelne betrachten als Function der übrigen, welche letztere dann als die unabhängigen Variablen benutzt werden, durch die der des Körpers gegenwärtiger Zustand bezeichnet wird. Die Darstellung des letzteren durch zwei von den drei Variablen  $p$ ,  $v$ ,  $\vartheta$  kann ebenso gut für tropfbare wie für gasförmige Flüssigkeiten geschehen, wo dann die experimentell zu ermittelnde Compressibilität und thermische Ausdehnung die Zustandsgleichung liefern; dasselbe gilt auch für feste Körper, welche unter einem nach allen Richtungen gleichen Druck stehen. Wir können in diese Behauptung auch Gemische von verschiedenen Aggregatzuständen derselben Substanz einbegreifen. Z. B. denken wir uns in das Innere eines Cylinders  $C$ , wie in Figur 24, die Masseneinheit Wasser hineingebracht und den Stempel genügend hoch, um Verdampfung zu gestatten. Bei einer gegebenen Temperatur und gegebenem Volumen kann dann von dem Wasser nur eine gewisse Menge Dampf gebildet werden, durch welche der überschüssige Raum gesättigt wird. Dichtigkeit und Druck dieses Dampfes sind dann durch die Temperatur und das durch die Stempelstellung bestimmte Volum gegeben; ebenso kann berechnet werden, wie viel Wasser vorhanden ist und wie viel Dampf, so daß der ganze Zustand durch Angabe von zwei Gröfsen (wir haben  $\vartheta$  und  $v$  gewählt) gegeben ist. Selbst Mischungen verschiedener chemischer Verbindungen, zwischen denen Zersetzungsprozesse vorgehen, können in derselben Weise charakterisirt werden. Haben wir z. B. eine gewisse Menge von kohlensaurem Kalk, so wird bei Temperatur-

steigerung ein Theil der Kohlensäure sich frei machen, während gebrannter Kalk als fester Körper zurückbleibt; das Quantum freier Kohlensäure hängt von der Temperatur ab, und auch noch von dem Raum, den man ihr giebt. So wird das Gleichgewichtsverhältniß für die Verbindung von Kohlensäure und Kalk abhängen von Temperatur und Druck, unter welchen der Proceß vor sich geht, und mit diesen gegeben sein.

Allgemein wird nun einem gewissen Zustand der betrachteten Masseneinheit einer Substanz oder eines Gemisches ein gewisser Inhalt an Wärme entsprechen, die Constitutionswärme der alten Theorie, den wir uns jetzt als Inhalt an Energie vorstellen. Die innere Energie  $U$  wird also ebenfalls abhängen von den willkürlichen Variablen, welche den Zustand bestimmen, und als welche in einer umfassenden Gruppe von Fällen Temperatur und Volumen gewählt werden können.  $U$  muß — wenn das Gesetz von der Erhaltung der Energie richtig sein soll — eine eindeutige Function jener Variablen sein, so daß demselben Zustand des Körpers, so oft dieser in ihn zurückkehrt, jedesmal auch wieder derselbe Werth der inneren Energie entspricht. Bei einer sehr kleinen Aenderung des Zustandes wachse  $U$  um  $dU$ ; diese Energiesteigerung kann hervorgerufen werden durch Zufuhr einer sehr kleinen Wärmemenge  $dQ$ . Drücken wir letztere in Calorien aus, so ist ihr mechanisches Energieäquivalent gleich  $J.dQ$ . Diese Wärmezufuhr kann aufer der Vermehrung von  $U$  auch noch zur Folge haben, daß der Körper mechanische Arbeit nach außen liefert, z. B. wenn er sich ausdehnt unter Ueberwindung eines Gegendrucks, wie das Gas in Figur 24. Ist der Gegendruck sehr nahe gleich dem Druck des sich ausdehnenden Körpers und betrachten wir eine sehr kleine Volumenvergrößerung  $dv$ , so läßt sich der Werth für die nach außen hin geleistete Arbeit sehr einfach angeben. Wir gehen aus von dem in Figur 24 dargestellten Falle, und nehmen eine nur sehr kleine Hebung des Stempels um die Strecke  $h$  an; dann ist jene Arbeit gleich der überwundenen Kraft multiplicirt mit dem Weg  $h$ . Wenn nun  $p$  der Druck des Gases bezogen auf die Flächeneinheit ist, und  $q$  den Querschnitt des Cylinders bedeutet, so drückt das Gas gegen die ganze Fläche des Stempels mit der Kraft  $p.q$ . Diese Kraft soll gleich sein der überwundenen äußeren Gegenkraft; die bei dieser Ueberwindung längs des Weges  $h$  geleistete Arbeit ist also gleich  $p.q.h$ ; sie ist, da  $q.h$  die Volumenvergrößerung, also auch gleich dem Druck multiplicirt mit der Volumenvergrößerung. Dies Resultat gilt nun nicht bloß für den durch Figur 24 dargestellten Fall, sondern all-

gemein wenn ein Körper sich ausdehnt und der Druck  $p$  auf die Flächeneinheit seiner Oberfläche an allen Stellen dieser senkrecht auf sie wirkt und denselben Werth hat. In Figur 25 sei die Oberfläche vor und nach der Ausdehnung gezeichnet. Es werde zunächst die Arbeit angegeben, die der Verschiebung eines Oberflächenelementes entspricht. An Stelle von  $q$  tritt dann die Gröfse dieses Elementes, und an Stelle von  $h$  tritt der Abstand der Oberflächen vor und nach der Ausdehnung. Dann ist wieder  $p \cdot q \cdot h$  die Arbeit für die Verschiebung des einen Elementes unter Ueberwindung eines dem Druck  $p$  des Körpers gleichen äusseren Drucks; für die ganze Oberfläche ist diese Arbeit gleich  $\sum p \cdot q \cdot h$ , oder gleich  $p \cdot d v$ , da  $p$  überall denselben Werth haben sollte, und  $\sum q \cdot h$  gleich der gesammten Volumenvergrößerung  $d v$  ist.



Fig. 25.

Wir erhalten daher als Ausdruck der Ueberlegung, dafs die zugeführte Wärmemenge theils zur Vermehrung der inneren Energie, theils zur Leistung äufserer Arbeit benutzt wird, die Gleichung:

$$J \cdot d Q = d U + p d v \quad (1)$$

$U$  ist eine Function des Zustandes, also bei unserer Variablenwahl von  $v$  und  $\vartheta$ , und es ist:

$$d U = \frac{\partial U}{\partial \vartheta} \cdot d \vartheta + \frac{\partial U}{\partial v} d v \quad (2)$$

Bei den vorkommenden partiellen Differentialquotienten ist stets wohl zu beachten, welches die andere, als unabhängig betrachtete Variable ist; vorstehend ist  $\partial U / \partial \vartheta$  so zu verstehen, dafs dabei  $v$  constant bleibt. (Wäre  $p$  als die andere unabhängige Variable gewählt worden, so würde  $\partial U / \partial \vartheta$  so zu bilden sein, dafs dabei  $p$  constant bleibt, also einen ganz anderen Werth erhalten.) Die Combination von (1) und (2) ergibt:

$$J d Q = \frac{\partial U}{\partial \vartheta} d \vartheta + \left( \frac{\partial U}{\partial v} + p \right) d v \quad (3)$$

Diese Gleichung ist in den meisten Fällen der Ausdruck für den ersten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie. Hier ist darauf aufmerksam zu machen, dafs, während  $p$  und  $U$  Functionen von  $\vartheta$  und  $v$  sind, nicht etwa die sehr kleine Wärmemenge  $d Q$  angesehen werden kann als das vollständige Differential einer Function  $Q$  von  $\vartheta$  und  $v$ . Das sieht man zunächst schon aus der Gleichung (3),

welche nicht die für ein vollständiges Differential charakteristische Form wie (2) hat, bei welcher die Coefficienten von  $d\vartheta$  und  $dv$  die partiellen Differentialquotienten ein und derselben Function der Variablen sind. Gäbe es eine Function  $Q$  der Variablen, welche den Zustand des Körpers bedingen, so würde sie die Wärmemenge bedeuten, welche zur Herstellung eines bestimmten Zustandes dem Körper insgesamt zuzuführen wäre. Diese müßte für gegebene Werthe von  $\vartheta$  und  $v$  also einen ganz bestimmten Werth haben. Dafs dies aber nicht der Fall ist, läßt sich direct übersehen. Wir denken uns den Körper aus einem bestimmten Anfangszustand durch Temperaturerhöhung und Ausdehnung in einen bestimmten Endzustand übergeführt, und zwar auf zweierlei Weise: ein erstes Mal, indem wir zuerst die Ausdehnung bei constanter Temperatur vornehmen, dann die Erwärmung bei constantem Volumen; ein zweites Mal, indem wir zuerst erwärmen, und dann erst ausdehnen. Die Vermehrung der inneren Energie ist in beiden Fällen dieselbe, da beide Mal Anfangs- und Endzustand dieselben sind. Aber im ersten Fall geschieht die Ausdehnung bei niedriger Temperatur, also auch bei niederem Druck und mit Ueberwindung eines kleineren Gegen-drucks, als im zweiten Falle; daher ist auch die geleistete äußere Arbeit im ersten Falle kleiner als im zweiten, also auch der ihr äquivalente Theil der zuzuführenden Wärmemenge, obwohl die schliesslich resultirende Zustandsänderung dieselbe ist.

Nun sollen Gröfsen von bekannter physikalischer Bedeutung in die Gleichung (3) eingeführt werden. Dabei ist daran zu erinnern, dafs bei einem Gase (und auch bei anderen Körpern) zu unterscheiden ist zwischen specifischer Wärme bei constantem Volumen und bei constantem Druck; erstere werde mit  $\gamma$ , letztere mit  $c$  bezeichnet. Die specifische Wärme schlechtweg bei festen Körpern und Flüssigkeiten, wie sie experimentell direct gefunden wird, würde der bei constantem Druck entsprechen. Denken wir uns in einem speciellen Falle das Volumen constant gehalten, also  $dv = 0$ , so wird:

$$JdQ = \frac{\partial U}{\partial \vartheta} d\vartheta$$

Die der Masseneinheit zur Temperatursteigerung  $d\vartheta$  zuzuführende Wärmemenge in Calorien ist  $dQ$ , und es folgt also nach der Definition von specifischer Wärme [§ 4, Seite 17, (Gleichung 3)], welche hier bei constantem Volumen zu verstehen ist:

$$\frac{\partial U}{\partial \vartheta} = J \cdot \gamma \quad (4)$$

woraus wir eine sehr einfache physikalische Bedeutung von  $\partial U/\partial \vartheta$  ersehen. In einem anderen speciellen Falle denken wir uns den Druck constant gehalten; dann besteht zwischen  $d\vartheta$  und  $dv$  eine Beziehung, die aus  $dp = 0$  folgt, nämlich:

$$\frac{\partial p}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{\partial p}{\partial v} dv = 0$$

Wird der hieraus folgende Werth von  $dv$  in (3) eingesetzt, so erhalten wir für constanten Druck:

$$JdQ = \frac{\partial U}{\partial \vartheta} d\vartheta - \left( \frac{\partial U}{\partial v} + p \right) \cdot \frac{\frac{\partial p}{\partial \vartheta}}{\frac{\partial p}{\partial v}} d\vartheta$$

Hier gilt wieder, daß der Factor von  $d\vartheta$  im Werthe für  $dQ$  die specifische Wärme bedeutet; jetzt also diejenige bei constantem Druck; und es folgt mithin:

$$\frac{\partial U}{\partial \vartheta} - \left( \frac{\partial U}{\partial v} + p \right) \frac{\frac{\partial p}{\partial \vartheta}}{\frac{\partial p}{\partial v}} = J \cdot c$$

Für  $\frac{\partial U}{\partial v}$  nach (4)  $J \cdot \gamma$  gesetzt, giebt:

$$- \left( \frac{\partial U}{\partial v} + p \right) \frac{\frac{\partial p}{\partial \vartheta}}{\frac{\partial p}{\partial v}} = J \cdot (c - \gamma) \quad (5)$$

oder:

$$- \frac{\partial U}{\partial v} = J \cdot (c - \gamma) \cdot \frac{\frac{\partial p}{\partial v}}{\frac{\partial p}{\partial \vartheta}} + p \quad (5a)$$

Hiermit haben wir ebenfalls  $\partial U/\partial v$  durch Größen von angebarerer physikalischer Bedeutung ausgedrückt. Indem wir die Gleichung (4) nach  $v$ , und (5a) nach  $\vartheta$  differenziren, können wir  $U$  vollständig eliminiren, und bekommen:

$$J \frac{\partial \gamma}{\partial v} = - \frac{\partial p}{\partial \vartheta} - J \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left[ (c - \gamma) \cdot \frac{\frac{\partial p}{\partial v}}{\frac{\partial p}{\partial \vartheta}} \right] \quad (6)$$

Das ist eine Differentialgleichung für die beiden spezifischen Wärmen und den Druck als Functionen von Temperatur und Volumen, welche ganz allgemein für alle Körper aus dem ersten Hauptsatze hervorgeht, unter der alleinigen Einschränkung, daß äußere Arbeit nur gegen den überall gleichen, auf der Oberfläche normalen Druck  $p$  geleistet wird. Eine andere Form dieser Gleichung erhalten wir noch, wenn wir den räumlichen thermischen Ausdehnungscoefficienten  $\alpha$  der Substanz einführen. Nach dessen Definition ist für eine Volumenzunahme durch bloße Erwärmung:

$$dv = v \cdot \alpha \cdot d\vartheta^1)$$

während also gleichzeitig der Druck constant, oder  $dp = 0$ , oder was dasselbe sagt:

$$dv = - \frac{\frac{\partial p}{\partial \vartheta}}{\frac{\partial p}{\partial v}} d\vartheta$$

Hieraus ergibt sich daher:

$$\frac{\frac{\partial p}{\partial \vartheta}}{\frac{\partial p}{\partial v}} = - \alpha v$$

also an Stelle von (5) bezw. (5a):

$$- \frac{\partial U}{\partial v} = - J \frac{c - \gamma}{\alpha v} + p$$

und an Stelle von (6):

$$J \frac{\partial \gamma}{\partial v} = - \frac{\partial p}{\partial \vartheta} + J \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \frac{c - \gamma}{\alpha v} \right) \quad (6a)$$

oder, da ja  $v$  die andere unabhängige Variable neben  $\vartheta$  ist:

$$J \frac{\partial \gamma}{\partial v} = - \frac{\partial p}{\partial \vartheta} + \frac{J}{v} \cdot \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( \frac{c - \gamma}{\alpha} \right) \quad (6b)$$

<sup>1)</sup> Das so definirte  $\alpha$  ist nicht identisch mit dem gewöhnlichen Ausdehnungscoefficienten der Experimentalphysik. Letzterer ist z. B. für Gase definirt durch die Gleichung

$$v = v_0 [1 + \alpha (\vartheta - \vartheta_0)]$$

wo  $\vartheta_0 = 0^\circ$  Celsius = 273, woraus  $dv = v_0 \alpha d\vartheta$  folgen würde, und  $\alpha$  von der Temperatur unabhängig wäre. Dem oben im Text definirten  $\alpha$  entspricht aber für ein Gas die aus (9) für constanten Druck hervorgehende Gleichung  $dv = v d\vartheta/\vartheta$ , woraus für ein Gas das im Text definirte  $\alpha = 1/\vartheta$  folgt.

## § 47. Anwendung auf die vollkommenen Gase.

Wir wollen nun die gefundenen Gleichungen anwenden auf die Theorie der Gase. Dabei gehen wir aus von einem alten Versuche, der schon von GAY-LUSSAC angestellt war über Temperaturänderung bei Ausdehnung. Er hatte gefunden, dafs, wenn ein Gas aus einem Behälter, in welchem es vorher eingesperrt war, überströmt in einen zweiten, vorher luftleer gemachten, bis zur gleichmäfsigen Vertheilung in beiden, dafs es sich dann bei seiner Ausdehnung nicht abkühlt. Die Bedingungen des Versuches waren nicht günstig für sichere Beobachtung; er ist aber wiederholt worden von JOULE in grossem Mafsstabe. Er stellte in ein mit Röhrenvorrichtung versehenes Wasserbad zwei gleichartige grofse kupferne Ballons, welche durch eine Röhre mit Hahn verbunden waren, und auf welche ausserdem Pumpen aufgeschraubt werden konnten, vermittelt deren die Luft in dem einen Ballon stark verdichtet, aus dem anderen fast völlig entfernt wurde. Liefs JOULE nun durch Oeffnen des Hahnes die comprimirt Luft überströmen, so zeigte sich in der That derselbe Erfolg, dafs nämlich das Wasser des calorimetrischen Bades keine Temperaturänderung anzeigte. In anderen Fällen der Ausdehnung eines Gases, bei welchem es sich abkühlt, schiebt es einen Gegen- druck, z. B. beim Ausströmen in die freie Atmosphäre, den der letzteren zurück. Hier aber ist der wesentliche Unterschied der, dafs beim Uebertritt in einen luftleeren Raum eine solche Arbeit nicht geleistet wird. Auch lebendige Kraft wird nicht producirt. Zwar wird das Gas im ersten Moment mit grofser Geschwindigkeit in den leeren Raum hineinstürzen, mit einer Geschwindigkeit, welche nach TORRICELLI'S Theorem zu rund 400 m pro Secunde berechnet werden kann.

Denn für diese Geschwindigkeit ist gleichgültig, wie wir uns den Druck entstanden denken. Wir werden also auch dieselbe Geschwindigkeit finden für den unter dem Druck des entsprechenden Gewichtes geschehenden Ausflufs aus einer Oeffnung am Boden eines Gefäfses. Betrachten wir deshalb ein solches angefüllt mit derselben (gasförmigen) Flüssigkeit, welche auch bei JOULE'S bzw. GAY-LUSSAC'S Versuch strömt, also mit atmosphärischer Luft von überall derselben Dichtigkeit wie in dem einen der Ballons. Diese Flüssigkeit denken wir uns für die folgende Ueberlegung von ihrem Expansionsbestreben befreit; aber sie übe durch ihr eigenes Gewicht auf den Boden des Gefäfses denselben Druck aus wie die comprimirt Luft in dem Ballon durch ihr Expansionsbestreben. Dazu mufs der Drucksäule eine bestimmte Höhe ertheilt werden. Welchen Anfangsdruck wir in dem Ballon annehmen, ist offenbar für diese Höhe gleichgültig, da sie mit der  $n$ -fachen Dichtigkeit angefüllt auch den  $n$ -fachen Druck repräsentirt. Nehmen wir also den Druck einer Atmosphäre in dem

Ballon an, so haben wir jene Säule mit Luft von überall derselben Dichtigkeit so hoch zu nehmen, daß sie durch ihr Gewicht den Druck einer Atmosphäre ausübt. Eine solche Säule wäre 10,3 m hoch, wenn sie aus Wasser bestände; die Luftsäule ist also  $10,3 \times 773 =$  nahe 8000 m hoch, da die Dichtigkeit der Luft  $= 1/773$ . Nach TORRICELLI's Theorem ist die Ausflufgeschwindigkeit aus einer Bodenöffnung gleich der Endgeschwindigkeit für den freien Fall aus der Höhe der Drucksäule. Die aus einer Fallhöhe von 8000 m hervorgehende Geschwindigkeit wäre rund 400 m pro Secunde.

Mit dieser großen Geschwindigkeit würde auch die Luft im ersten Moment in den evacuirten Ballon stürzen,<sup>1)</sup> in welchen in Folge dessen zuerst mehr als die Hälfte der gesammten Luftmenge hineingehen wird. Dann wird Rückströmung eintreten und noch mehrfaches Hin- und Herschwanken zwischen beiden Ballons, welches aber durch die Reibung in dem engen Verbindungschanal bald aufhört. So wird zwar anfänglich lebendige Kraft erzeugt und also auch Temperaturerniedrigung des Gases eintreten, diese aber wieder aufgehoben durch die Zurückverwandlung der lebendigen Kraft in Wärme. JOULE's Versuch zeigte in der That, daß keine Temperaturänderung stattfand und keine Wärme in das Gas eintrat; es war also  $dQ = 0$  und  $d\vartheta = 0$ ; auch war der Gegendruck  $p = 0$ ; die Volumenänderung  $dv$  war aber keineswegs gleich Null. Wenden wir also die Gleichung (3) auf diese Zustandsänderung eines Gases an, so verschwinden in ihr alle Glieder mit Ausnahme des  $\frac{\partial U}{\partial v} dv$ ; auch dieses muß also gleich Null sein; da aber  $dv \geq 0$ , folgt, daß für vollkommene Gase:

$$\frac{\partial U}{\partial v} = 0 \quad (7)$$

Zwar hat eine genauere Untersuchung nach einer anderen Methode, welche durch JOULE in Gemeinschaft mit Sir WILLIAM THOMSON, dem jetzigen Lord KELVIN ausgeführt wurde, ergeben, daß das obige Resultat nicht vollkommen genau zutrifft, sondern daß kleine Temperaturänderungen eintreten. Aber diese sind doch nur sehr klein und für ein „ideales“ Gas, von welchem wir auch annehmen, daß es dem MARIOTTE'schen und dem GAY-LUSSAC'schen Gesetze vollkommen folge, kann auch diese Abweichung, auf die wir später noch einmal zurückkommen wollen, vernachlässigt werden. Daß bei einer bloßen Volumvergrößerung, ohne Leistung äußerer Arbeit, keine

<sup>1)</sup> Bei dieser Berechnung ist die Dichtigkeit der Luft auch während des Ausströmens als constant behandelt, während sie thatsächlich abnimmt, wodurch die Ausflufgeschwindigkeit sich noch größer ergibt. A. d. H.

Aenderung der inneren Energie  $U$  stattfindet, entspricht auch der Vorstellung, daß im gasförmigen Zustande die Molekeln zu weit von einander entfernt sind, als daß die Kräfte, mit denen sie auf einander wirken, noch eine merkliche Größe hätten. Werden ihre Abstände noch weiter vergrößert, so braucht in Folge dessen keine Arbeit mehr gegen die Molekularkräfte geleistet zu werden.

Vermöge (7) erhalten wir jetzt aus (5) für Gase die neue Gleichung:

$$p = -J \cdot (c - \gamma) \frac{\frac{\partial p}{\partial v}}{\frac{\partial p}{\partial \vartheta}} \quad (8)$$

Nun war die Zustandsgleichung eines idealen Gases:

$$\frac{p v}{\vartheta} = R \quad (9)$$

woraus:

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{R \vartheta}{v^2}; \quad \frac{\partial p}{\partial \vartheta} = \frac{R}{v}$$

also nach (8):

$$p = J \cdot (c - \gamma) \cdot \frac{\vartheta}{v} \quad (10)$$

wonach in Verbindung mit (9):

$$R = J \cdot (c - \gamma) \quad (11)$$

[Diese Gleichung würde man auch aus (6b), (9), dem in den jetzt folgenden Zeilen abgeleiteten Resultate  $\frac{\partial \gamma}{\partial v} = 0$ , und der Anmerkung auf Seite 182 finden.]

Von dieser Gleichung werden wir noch eine wichtige Anwendung machen; müssen uns jedoch zuvor über die Ermittlung der Werthe von  $c$  und  $\gamma$  Rechenschaft geben.

Im Allgemeinen sind  $c$  und  $\gamma$  Functionen des Zustandes. Für Gase aber folgt zunächst aus (7), daß  $U$  nur von  $\vartheta$  abhängt, und da allgemein nach (4):

$$J \cdot \gamma = \frac{\partial U}{\partial \vartheta}$$

so folgt, daß auch  $\gamma$  nur Function von  $\vartheta$ , nicht aber von  $v$  sein kann. Da in Gleichung (11) auch  $R$  von  $\vartheta$  und  $v$  unabhängig ist, gilt für  $c$  dasselbe wie für  $\gamma$ ; und es folgt aus (11) auch weiter, daß, wenn auch  $c$  und  $\gamma$  einzeln genommen noch von der Temperatur abhängen könnten, ihre Differenz doch von dieser unabhängig ist.

Durch umfassende Versuchsreihen hat REGNAULT für Luft, Wasserstoff und für andere Gase die spezifische Wärme  $c$  bei constantem Druck bestimmt. Das Gas wurde bei seinen Messungen in langsamem Strome hindurchgesogen durch ein erstes Schlangenrohr in einem Warmwasserbade von bekannter Temperatur; dann durch ein zweites Schlangenrohr in kaltem Bad, an welches das Gas die aufgenommene Wärmemenge zum Theil abgab. Aus der Erwärmung des letzteren Calorimeters, der Abkühlung des Gases und dessen hindurchgesogener Menge läßt sich dann seine spezifische Wärme berechnen. Und zwar ist während des Hindurchstreichens des Gases keineswegs sein Volumen constant, da es bei der Abkühlung sich frei zusammenziehen kann; wohl aber ist der Druck sehr nahe constant, da schon eine ganz geringe Druckdifferenz den langsamen Gasstrom zu unterhalten im Stande ist. Den bei einem Versuche an allen Stellen nahe gleichen Druck wählte REGNAULT aber bei verschiedenen Versuchen verschieden; er variierte ihn von 0 bis 12 Atmosphären; damit variierte er also auch das Volumen und fand das Resultat der Theorie bestätigt, daß  $c$  vom Volumen unabhängig sei. Er variierte aber auch die Temperaturen zwischen  $-30^{\circ}$  und  $+200^{\circ}$ , und fand, daß [nicht nur  $(c - \gamma)$ , sondern auch einzeln genommen:]  $c$  von der Temperatur unabhängig sei, so daß also für jedes vollkommene Gas  $c$  [und damit nach (11) auch  $\gamma$ ] einen von  $v$  und  $\vartheta$  nicht abhängigen specifischen Werth hat. — Diese Constanz der specifischen Wärmen gilt übrigens auch wieder streng nur für ein „ideales“ Gas, und es treten Abweichungen von ihr im gleichen geringen Grade auf, wie von dem BOYLE-MARIOTTE'schen und dem GAY-LUSSAC'schen Gesetz.

Die direkte Bestimmung der specifischen Wärmen  $\gamma$  bei constantem Volumen würde experimentell nicht sicher ausführbar sein. Dies ist aber der Fall für das Verhältniß der beiden specifischen Wärmen, wie wir im Folgenden sehen werden.

#### § 48. Adiabatische Zustandsänderungen eines vollkommenen Gases; Verhältniß der beiden specifischen Wärmen.

Unter Beachtung von (4) tritt ganz allgemein an Stelle der Gleichung (3) die folgende:

$$J.dQ = J.\gamma.d\vartheta + \left( \frac{\partial U}{\partial v} + p \right) dv \quad (12)$$

und für vollkommene Gase, wegen  $\partial U/\partial v = 0$ :

$$J.dQ = J.\gamma.d\vartheta + p.dv \quad (13)$$

oder endlich auch, wegen  $p = R \vartheta/v$ :

$$J \cdot dQ = J \cdot \gamma \cdot d\vartheta + \frac{R \vartheta}{v} dv \quad (13a)$$

oder auch nach (11):

$$dQ = \gamma \cdot d\vartheta + (c - \gamma) \cdot \vartheta \cdot \frac{dv}{v} \quad (13b)$$

Diese Gleichung wollen wir nun anwenden auf die sogenannten adiabatischen Zustandsänderungen eines Gases; das sind solche Processe, bei denen Wärmezufuhr und -abfluß verhindert werden, also  $dQ = 0$  erhalten wird, etwa dadurch, daß man das Gas einschließt in eine für Wärme undurchlässige, adiabatische Hülle. Die bei Ausdehnung eintretende Abkühlung und die bei Compression eintretende Erwärmung bleiben bestehen; die Beziehung zwischen Volumen- und Temperaturänderung erhalten wir aus (13b), indem wir  $dQ = 0$  setzen:

$$0 = \gamma \cdot \frac{d\vartheta}{\vartheta} + (c - \gamma) \cdot \frac{dv}{v} \quad (14)$$

oder:

$$0 = \gamma \cdot d \log \vartheta + (c - \gamma) \cdot d \log v \quad (14a)$$

Vorausgesetzt, daß  $c$  und  $\gamma$  als constant anzusehen sind, können wir diese Gleichung integrieren, und zwar soll dies geschehen von zwei zusammengehörigen Werthen  $\vartheta_0$  und  $v_0$ , welche bei einem bestimmten Normalzustande des Gases eintreten, als unterer Grenze anfangend bis zu den zusammengehörigen Werthen  $\vartheta$  und  $v$  als oberer Grenze. Dann bekommen wir:

$$\gamma \cdot \log \left( \frac{\vartheta}{\vartheta_0} \right) = - (c - \gamma) \cdot \log \left( \frac{v}{v_0} \right) \quad (15)$$

oder:

$$\left( \frac{\vartheta}{\vartheta_0} \right)^\gamma = \left( \frac{v_0}{v} \right)^{c - \gamma} \quad (15a)$$

Neben dieser Gleichung gilt nun wie immer die Zustandsgleichung (9), aus welcher folgt:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{\vartheta}{\vartheta_0} \cdot \frac{v_0}{v}$$

Für  $\vartheta/\vartheta_0$  seinen Werth aus (15a) eingesetzt, giebt:

$$\frac{p}{p_0} = \left( \frac{v_0}{v} \right)^{c/\gamma} \quad (15b)$$

Die Gleichungen (15a) und (15b) lassen sich zu folgender Doppelgleichung combiniren:

$$\left( \frac{p}{p_0} \right)^{1/c} = \left( \frac{\vartheta}{\vartheta_0} \right)^{\frac{1}{c - \gamma}} = \left( \frac{v_0}{v} \right)^{1/\gamma} \quad (16)$$

welche Form sich dem Gedächtniß besonders leicht einprägt: das Verhältniß der Drucke ist erhoben zu einer Potenz, welche das Reciproke der specifischen Wärme bei constantem Druck ist; das (selbstverständlich) umgekehrte Verhältniß der Volumina zu einer Potenz gleich dem Reciproken der specifischen Wärme bei constantem Volumen; der Exponent des Verhältnisses der Temperaturen, welcher im Nenner die Differenz der beiden specifischen Wärmen enthält, bildet gewissermaßen den Uebergang. Die Doppelgleichung giebt an, in welcher Beziehung die drei zusammengehörigen Werthe  $p, \vartheta, v$  für irgend einen Zustand des Gases stehen zu den drei Werthen  $p_0, \vartheta_0, v_0$  für einen bestimmten Anfangszustand, wenn jener aus diesem durch eine adiabatische Aenderung hervorgeht.

Die Anwendung der Gleichung (16) auf bestimmte Versuche wird uns den Weg zeigen, auf dem wir  $\gamma$  aus  $c$  berechnen können.<sup>1)</sup>

Wir wollen ein Gas in einem Ballon bis auf einen Druck  $p_0$ , der an einem Manometer in Atmosphären abgelesen werden kann, comprimiren; dann den Ballon durch Schließen eines Hahnes absperrern und abwarten, bis die Temperatur des Gases constant (=  $\vartheta_0$ ) geworden ist. Dann werde der Hahn plötzlich geöffnet, so daß sich der Druck mit dem äußeren ausgleicht und auf  $p = 1$  Atmosphäre sinkt. Die Temperatur fällt dabei auf einen niedrigeren Werth  $\vartheta$ , der durch ein „Thermometer“ bestimmt werde. Der Versuch kann so eingerichtet werden, daß kein Wärmeaustausch mit der Umgebung stattfindet; dann giebt der erste Theil der Doppelgleichung (16):

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{c-\gamma}{c}} = \frac{\vartheta}{\vartheta_0}$$

Wenn wir für das Verhältniß der beiden specifischen Wärmen den Buchstaben  $\kappa$  einführen:

$$\frac{c}{\gamma} = \kappa$$

lautet die adiabatische Gleichung:

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)^{1-\frac{1}{\kappa}} = \frac{\vartheta}{\vartheta_0}$$

<sup>1)</sup> Trotz dieses am Schlusse einer Vorlesung gemachten Hinweises begann HELMHOLTZ im Sommersemester 1893 laut Stenogramm die nächste Vorlesung sogleich mit der Ableitung des zweiten Hauptsatzes. Herausgeber mußte daher den Rest dieses Paragraphen und den nächsten nach Andeutungen in H.' Notizbuche und nach der im Vorwort erwähnten Niederschrift der „theoretischen Physik“ aus dem Winter 1882/83 ausarbeiten.

Bei einem Versuch der vorbeschriebenen Art sind in dieser Gleichung alle Gröfsen bekannt bis auf  $\kappa$ ; dieses kann also daraus berechnet werden. Die ältesten Messungen der adiabatischen Abkühlung rühren her von CLÉMENT und DÉSORMES; weit vollkommene von RÖNTGEN ergaben  $\kappa = 1,405$  für atmosphärische Luft. Ganz nahe denselben Werth hat man für Sauerstoff  $O_2$ , Stickstoff  $N_2$ , Wasserstoff  $H_2$ , Stickoxyd  $NO$ , Kohlenoxyd  $CO$  und Chlorwasserstoff  $HCl$  gefunden.<sup>1)</sup> In der kinetischen Gastheorie werden wir auf diesen merkwürdigen Umstand zurückkommen.<sup>2)</sup>

Nachdem man den Werth von  $\kappa$  ermittelt hat, kann man die Temperaturänderung berechnen, welche einer bestimmten adiabatischen Volumenänderung entspricht. Wie hoch die Erwärmungen bei Compression sein können, beweisen experimentell die Versuche mit dem „pneumatischen Feuerzeug“. Aus (16) folgt:

$$\frac{\vartheta}{\vartheta_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\kappa-1}$$

Das Verhältnifs der (absoluten) Temperaturen ist also nur von der verhältnifsmäßigen Compression abhängig. Nehmen wir  $\vartheta_0$  als die Ausgangstemperatur des Versuches, und sei diese  $0^\circ$  Celsius, also  $\vartheta_0 = 273$ ; nehmen wir ferner Compressionen auf die Hälfte, ein Viertel, ein Zehntel des ursprünglichen Volumens  $v_0$  an, so ist also  $(v_0/v)$  gleich 2, 4, 10 zu setzen, und die Ausrechnung ergibt folgende Tabelle:<sup>3)</sup>

$\frac{v_0}{v}$	$1/2$	$1/4$	$1/10$
$\frac{\vartheta}{273}$	1,329	1,765	2,570
$\vartheta$	363	482	702
Celsius-Scale	$90^\circ$	$209^\circ$	$429^\circ$

<sup>1)</sup> Die sehr sorgfältigen Versuche von LUMMER und PRINGSHEIM ergaben für  $\kappa$  Werthe zwischen (abgekürzt) 1,40 und 1,41. A. d. H.

<sup>2)</sup> Die adiabatische Abkühlung beim Ausströmen comprimierter Gase ist übrigens auch technisch zur Kälteerzeugung benutzt worden bei den sogenannten Luftexpansionsmaschinen, 1845 von GORRIE in New-Orleans, von W. SIEMENS, KIRK, P. GIFFHARD, BEHREND, F. WINDHAUSEN 1869; jetzt vorzugsweise nach T. B. LIGHFOOT's Patent. Siehe G. BEHREND, Eis- und Kälteerzeugungsmaschinen, Halle a. S. bei Knapp, 4. Aufl. 1900. Dies werde hier erwähnt wegen des principiellen Unterschiedes von den LINDE'schen Eismaschinen, die auf dem JOULE-THOMSON-Effect beruhen, der in der kinetischen Gastheorie besprochen wird. A. d. H.

<sup>3)</sup> Siehe CLAUDIUS, Mechan. Wärmetheorie 1876, Bd. 1, p. 66.

Bei den Schallwellen in Gasen folgen wechselnd Verdichtung und Verdünnung an einer Stelle so schnell auf einander (selbst bei den tiefsten Tönen noch etwa in 60maligem Wechsel pro Secunde), daß kein Temperatenausgleich mit der Nachbarschaft stattfinden kann; für jedes sehr kleine Elementarvolumen gilt dann auch wieder die adiabatische Beziehung zwischen Druck, Temperatur und Volumen. Das ist, wie wir sogleich sehen werden, von wesentlicher Bedeutung für die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Schallwellen. Wir wollen von diesen annehmen, daß sie sogenannte ebene Wellen seien, d. h. daß alle Theilchen, die sich in je einer auf der Fortpflanzungsrichtung senkrecht stehenden Ebene befinden, gleichzeitig dieselbe Schwingungsphase besitzen. Wird die Richtung des Fortschreitens zur  $x$ -Axe gewählt, so wird also Geschwindigkeit der Theilchen, Dichtigkeit  $\epsilon$ , Druck u. s. w. aufer von der Zeit nur von  $x$  abhängig, nicht aber von  $y$  und  $z$ . Die Hydrodynamik liefert uns für unseren Fall zwei Gleichungen. Die erste sagt aus, daß die in einem parallelepipedischen Volumenelement  $dx dy dz$  enthaltene Masse in Bewegung gesetzt wird durch die auf seine Grenzflächen von der Umgebung ausgeübten Drucke. Die Drucke auf das zur  $y$ -Axe senkrechte Flächenpaar sind gleich und entgegengesetzt, ebenso die auf das zur  $z$ -Axe senkrechte Flächenpaar; diese

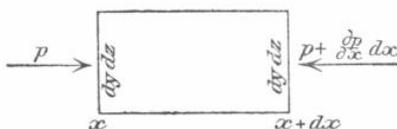


Fig. 26.

heben sich also auf. Aber der Druck auf die zur  $x$ -Axe senkrechte Fläche mit der Abscisse  $x$  ist nicht gleich demjenigen auf die Fläche mit der Abscisse  $x + dx$  (Figur 26). Wenn  $p$  der Druck pro Flächeneinheit bei  $x$  ist, ist bei  $x + dx$  derselbe gleich:

$$p + \frac{\partial p}{\partial x} dx$$

Letzterer wirkt auf das Volumenelement nach der negativen  $x$ -Richtung hin; ersterer nach der positiven; beide wirken auf Flächen von der Größe  $dy dz$ ; sie ergeben zusammen also eine Kraft:

$$p \cdot dy dz - \left( p + \frac{\partial p}{\partial x} dx \right) dy dz = - \frac{\partial p}{\partial x} dx dy dz$$

Diese Kraft ertheilt der im Volumenelement enthaltenen Masse  $\varepsilon \cdot dx dy dz$  eine Beschleunigung  $\frac{\partial u}{\partial t}$ , wo  $u$  die  $x$ -Componente der Geschwindigkeit ist. Es ist also:

$$\varepsilon \frac{\partial u}{\partial t} = - \frac{\partial p}{\partial x}$$

Die Beschleunigung  $\left(\frac{\partial u}{\partial t}\right)$  schwankt während der Oscillationen zwischen einem positiven und einem negativen kleinen Maximalwerthe hin und her, während  $\varepsilon$  um einen endlichen positiven Mittelwerth  $\varepsilon_0$  herum kleine Schwankungen macht; in vorstehender Gleichung kann also, bei Vernachlässigung von  $(\varepsilon - \varepsilon_0) \frac{\partial u}{\partial t}$ , als einer sehr kleinen Gröfse höherer Ordnung, einfach  $\varepsilon = \varepsilon_0$  gesetzt werden:

$$\varepsilon_0 \frac{\partial u}{\partial t} = - \frac{\partial p}{\partial x} \tag{17}$$

Die zweite Gleichung der Hydrodynamik ist die sogenannte Continuitätsgleichung. Durch die Fläche  $dy dz$  mit der Abscisse  $x$  tritt in Folge der Bewegung der Flüssigkeit während des Zeitelementes  $dt$  die Menge (siehe Figur 27):

$$\varepsilon \cdot u dt \cdot dy dz$$

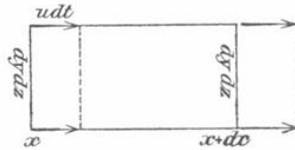


Fig. 27.

in das Innere des Volumenelementes ein. Eine analoge Menge tritt aus der anderen Fläche  $dy dz$ , deren Abscisse  $x + dx$  ist, aus; aber für diese hat  $\varepsilon \cdot u$  einen anderen Werth, und diese Menge wird daher:

$$\left(\varepsilon \cdot u + \frac{\partial \varepsilon u}{\partial x} dx\right) dt \cdot dy dz$$

Es tritt daher insgesamt mehr aus als ein:

$$\frac{\partial \varepsilon u}{\partial x} dx dy dz \cdot dt$$

Dies ist gleich der Verminderung des Masseninhaltes von  $dx dy dz$ , oder gleich  $-\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \cdot dt \cdot dx dy dz$ . Beide Ausdrücke gleichgesetzt ergibt daher:

$$\frac{\partial(\varepsilon u)}{\partial x} = - \frac{\partial \varepsilon}{\partial t}$$

In dem Product  $\varepsilon \cdot u$  verändert  $u$  von halber zu halber Wellenlänge wieder seinen Werth zwischen einem positiven und einem negativen kleinen Maximum;  $\varepsilon$  schwankt nur wenig um den endlichen Werth  $\varepsilon_0$ ; es kann also auf der linken Seite einfach  $\varepsilon = \varepsilon_0$  gesetzt werden, und wir erhalten:

$$\varepsilon_0 \frac{\partial u}{\partial x} = - \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} \quad (18)$$

In (17) müssen wir uns weiter  $p$  als Function von  $\varepsilon$  eingeführt denken: die Art der Function hängt von der Natur der betrachteten tropfbaren oder gasförmigen Flüssigkeit ab. Es ist dann zu setzen:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \frac{dp}{d\varepsilon} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial x}$$

Auch hierin verändern  $\frac{\partial p}{\partial x}$  und  $\frac{\partial \varepsilon}{\partial x}$  von halben zu halben Wellenlängen ihre Werthe zwischen einem kleinen positiven und negativen Maximum, während  $\left(\frac{dp}{d\varepsilon}\right)$  seinen endlichen Werth nur wenig ändert gegenüber demjenigen für  $\varepsilon = \varepsilon_0$ ;  $\frac{dp}{d\varepsilon}$  ist also als constant zu betrachten. Bei seiner Einführung wird aus (17):

$$\varepsilon_0 \frac{\partial u}{\partial t} = - \frac{dp}{d\varepsilon} \cdot \frac{\partial \varepsilon}{\partial x}$$

Diese Gleichung nach  $x$ , (18) nach  $t$  differenzirt und beide Gleichungen von einander subtrahirt, giebt:

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial t^2} = \frac{dp}{d\varepsilon} \cdot \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2}$$

$dp/d\varepsilon$  ist nothwendig positiv; wir können daher schreiben:

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial t^2} = a^2 \cdot \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2} \quad (19)$$

wo:

$$a^2 = \frac{dp}{d\varepsilon} \quad (20)$$

Irgend eine Function des Argumentes  $\zeta = x + at$  ist eine Lösung von (19). Denn setze ich

$$\varepsilon = f(\zeta)$$

so wird:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} &= \frac{d\varepsilon}{d\zeta} \cdot \frac{\partial \zeta}{\partial t} = a \cdot \frac{d\varepsilon}{d\zeta} \\ \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial t^2} &= a \frac{d^2 \varepsilon}{d\zeta^2} \cdot \frac{\partial \zeta}{\partial t} = a^2 \frac{d^2 \varepsilon}{d\zeta^2} \end{aligned}$$

andererseits:

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} = \frac{d \varepsilon}{d \zeta} \cdot \frac{\partial \zeta}{\partial x} = \frac{d \varepsilon}{d \zeta}$$

$$\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x^2} = \frac{d^2 \varepsilon}{d \zeta^2} \cdot \frac{\partial \zeta}{\partial x} = \frac{d^2 \varepsilon}{d \zeta^2}$$

Also ist die Gleichung (19) durch irgend eine Function von  $(x + at)$  erfüllt. Man sieht sogleich, daß sie auch durch eine solche von  $(x - at)$  erfüllt wird. Da (19) homogen und linear ist, gilt das in § 11 entwickelte Princip der Superposition; wir haben also auch eine Lösung, wenn wir setzen:

$$\varepsilon = f(x - at) + g(x + at)$$

wo  $f$  und  $g$  zwei verschiedene willkürliche Functionen sind. Und zwar ist dieses, da es zwei solche Functionen enthält, das allgemeine Integral der partiellen Differentialgleichung (19).

Die Bedeutung solcher Functionen von  $(x \pm at)$  haben wir schon in § 28 erkannt: die Functionswerthe, hier also die Werthe der Dichtigkeit  $\varepsilon$ , schreiten mit der Geschwindigkeit  $a$  in der positiven bezw. negativen  $x$ -Richtung fort. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Dichtigkeitsänderungen, oder von Schall, speciell auch, wenn die Dichtigkeitsänderungen periodisch erregt werden, von Schallwellen ist mithin nach (20):

$$a = \sqrt{\frac{d p}{d \varepsilon}} \quad (21)$$

Hiernach kann für eine Substanz, für die  $p$  als Function von  $\varepsilon$  bekannt ist, die Schallgeschwindigkeit berechnet werden. Bei der Anwendung auf atmosphärische Luft nahm NEWTON nach dem BOYLE-MARIOTTE'schen Gesetz Druck und Dichtigkeit als proportional an; er setzte also:

$$p = \varepsilon \times \text{Const.}$$

woraus:

$$d p = d \varepsilon \times \text{Const.}$$

$$\frac{d p}{p} = \frac{d \varepsilon}{\varepsilon}$$

und nach (21):

$$a = \sqrt{\frac{p}{\varepsilon}} \quad (22)$$

Für  $p$  und  $\varepsilon$  sind ein Paar zusammengehöriger Werthe zu nehmen; welche, müßte nach MARIOTTE's Gesetz gleichgültig sein, wenn noch die Temperatur gegeben ist, für die  $a$  berechnet werden soll. Nehmen

wir als solche  $0^{\circ}$  Celsius, und als Druck den einer Atmosphäre  $p_0$ , so ist:

$$p_0 = 10330 \text{ kg pro Quadratmeter multiplicirt mit der Schwerebeschleunigung } g,$$

$$= 10330 \cdot 9,809 \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{sec}^2}$$

$$\varepsilon_0 = 1,293 \text{ kg pro Cubikmeter}$$

woraus nach (22) folgt:

$$a = 280 \text{ m pro Secunde.}$$

Alle zuverlässigen experimentellen Bestimmungen ergeben für die Schallgeschwindigkeit in Luft bei  $0^{\circ}$  Werthe zwischen 332 und 333 m in der Secunde; der nach (22) berechnete Werth ist also viel zu klein. Die Ursache dieser Abweichung wurde von LAPLACE erkannt: das MARIOTTE'sche Gesetz gilt nur bei constanter Temperatur. Bei der Schnelligkeit der Aufeinanderfolge von Verdichtung und Verdünnung bei den Schallschwingungen ist aber jede mit adiabatischer Erwärmung bezw. Abkühlung verbunden; der Zusammenhang zwischen  $p$  und  $\varepsilon$  ist also nicht derjenige bei constanter Temperatur, sondern der durch die adiabatische Beziehung (16) gegebene. In diese führen wir  $\varepsilon$  an Stelle von  $v$  ein. Es war  $v$  das Volumen der Masseneinheit; und für die Dichtigkeit folgt also allgemein  $\varepsilon = \frac{1}{v}$  und speciell auch  $\varepsilon_0 = \frac{1}{v_0}$ . Für adiabatische Zustandsänderungen wird also:

$$\left(\frac{p}{p_0}\right)^{\frac{1}{c}} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{\frac{1}{\gamma}} = \left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)^{\frac{1}{\gamma}}$$

oder bei Einführung von  $\kappa = c/\gamma$ :

$$\frac{p}{p_0} = \frac{\varepsilon^{\kappa}}{\varepsilon_0^{\kappa}}$$

woraus:

$$\frac{dp}{p_0} = \kappa \frac{\varepsilon^{\kappa-1} d\varepsilon}{\varepsilon_0^{\kappa}}$$

und durch Division der beiden letzten Gleichungen:

$$\frac{dp}{p} = \kappa \frac{d\varepsilon}{\varepsilon}$$

also nach (21):

$$a = \sqrt{\kappa \frac{p}{\varepsilon}} \quad (23)$$

Nach LAPLACE berechnen wir also einen  $\sqrt{\kappa}$  mal größeren Werth als nach (22). Multipliciren wir den aus letzterer Gleichung berechneten Werth von 280 m pro Secunde mit  $\sqrt{1,41}$ , so erhalten wir

$$a = 332,5 \text{ m pro Secunde}$$

in ausgezeichnetener Uebereinstimmung mit den experimentell gefundenen Werthen.

Nachdem hierdurch die Richtigkeit der Auffassung der Schall-schwingungen als adiabatischer Vorgänge bestätigt ist, können wir umgekehrt für andere Gase auch aus der experimentell bestimmten Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $a$  des Schalles das Verhältniß  $\kappa$  der beiden specifischen Wärmen berechnen nach der aus (23) folgenden Formel:

$$\kappa = a^2 \cdot \frac{\varepsilon}{p}$$

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles kann zwar nur bei Luft direct ermittelt werden; bei anderen Gasen aber indirect durch die Beobachtung der Staubfiguren in KUNDT'schen Röhren, deren Gasinhalt in stehende Schwingungen von bekannter Tonhöhe versetzt wird. Die Bestimmung von  $\kappa$  nach dieser adiabatischen Methode, z. B. durch KAYSER, hat ebenfalls für die auf Seite 189 erwähnten Gase Werthe nahe bei 1,41 ergeben.

§ 49. Anwendung zur Berechnung des mechanischen Wärme-äquivalentes und auf die atmosphärischen Verhältnisse.

Wir kehren jetzt zu unserer Gleichung (11) zurück, und schreiben sie:

$$R = J \cdot c \left( 1 - \frac{1}{\kappa} \right) = J \cdot c \frac{\kappa - 1}{\kappa}$$

oder:

$$J = \frac{R}{c} \cdot \frac{\kappa}{\kappa - 1} \tag{24}$$

$\kappa$  ist durch die angegebenen Methoden bestimmbar;  $c$  ist von REGNAULT in der auf Seite 186 beschriebenen Weise für eine Reihe von Gasen direct ermittelt worden. Nach (9) ist:

$$R = \frac{p_0 v_0}{\vartheta_0} = \frac{p_0}{\varepsilon_0 \vartheta_0}$$

wo  $p_0$   $\varepsilon_0$   $\vartheta_0$  drei zusammengehörige Werthe für das betreffende Gas sind; also etwa  $p_0 = 1$  Atmosphäre,  $\vartheta_0 = 0^\circ$  Celsius und  $\varepsilon_0$  die

Dichtigkeit des betreffenden Gases bei dem Druck  $p_0$  und  $0^\circ$  Celsius. Für viele Gase können demnach die auf der rechten Seite von (24) stehenden Größen angegeben, und aus ihnen das mechanische Wärmeäquivalent berechnet werden.

Für atmosphärische Luft ist z. B. bei

$$p_0 = 1 \text{ Atm.} = 10330 \text{ kg pro Quadratmeter} \times g$$

und bei

$$\vartheta_0 = 0^\circ \text{ Celsius} = 273$$

$$\epsilon_0 = 1,293 \text{ kg pro Cubikmeter}$$

und also:

$$R = \frac{p_0}{\epsilon_0 \vartheta_0} = \frac{10330}{1,293 \cdot 273} \times g = 29,26 \times g^1)$$

Ferner  $\kappa/(\kappa - 1) = 1,41/0,41$  und nach REGNAULT:

$$c = 0,2375$$

Bei Einsetzung dieser Werthe ergibt sich aus (24):

$$J = 423,8 \text{ Kilogramm-Meter} \times g$$

Im Princip haben wir hiermit die in der Anmerkung auf Seite 174 bereits erwähnte, von JULIUS ROBERT MAYER herrührende Berechnung des mechanischen Wärmeäquivalentes (aber mit richtigen Zahlenwerthen) ausgeführt. Aus den entsprechenden Bestimmungen REGNAULT's für andere Gase berechnet sich in derselben Weise:

$$\begin{aligned} J &= 423,5 \text{ bei Sauerstoff,} \\ &423,1 \text{ bei Wasserstoff,} \\ &429,1 \text{ bei Stickstoff,} \end{aligned}$$

im Mittel also eine sehr gute Uebereinstimmung mit dem von JOULE aus der Reibung gefundenen Werthe.

<sup>1)</sup> Aus dem Werth der Gasconstante für ein beliebiges Gas:

$$R = \frac{p_0}{\epsilon_0 \vartheta_0}$$

und dem Zahlenwerth für Luft:  $29,26 \times g$  folgt, wenn die Dichtigkeit  $\epsilon_0$  eines Gases die  $d$ -fache von Luft ist:

$$R = \frac{29,26}{d} \times g$$

Nach dem Gesetz von AVOGADRO ist  $d = M/M_1$ , wo  $M$  das Molekulargewicht des betreffenden Gases,  $M_1$  das mittlere von Luft bedeutet. Da  $M_1 = 29$ , folgt auch:

$$R = \frac{29,26 \cdot 29}{M} \cdot g = \frac{848,5}{M} \cdot g$$

Von besonderer Wichtigkeit sind auch die Anwendungen der mechanischen Wärmetheorie auf atmosphärische Verhältnisse.

Wir wollen ausgehen von der Frage, in welcher Weise die Dichtigkeit der atmosphärischen Luft mit wachsender Höhe über dem Erdboden abnimmt. Die Richtung vertical aufwärts sei die  $x$ -Richtung. Der Druck der Luft als einer schweren Flüssigkeit ist an jeder Stelle gleich dem Gewicht derjenigen ganzen höher befindlichen Luftsäule, welche zur horizontalen Basis die Flächeneinheit hat. An zwei Stellen mit den Höhen  $x$  und  $x + dx$  ist der Druck  $p$  an ersterer größer als derjenige  $\left(p + \frac{dp}{dx} dx\right)$  an letzterer, und zwar ist er größer um das Gewicht  $\varepsilon \cdot dx \cdot g$  des Cylinders von der Höhe  $dx$  und der Flächeneinheit als Basis. Es folgt also:

$$p - \left(p + \frac{dp}{dx} \cdot dx\right) = \varepsilon \cdot dx \cdot g$$

$$\frac{dp}{dx} = -g \cdot \varepsilon \tag{25}$$

Zunächst werde angenommen, der Zusammenhang zwischen  $p$  und  $\varepsilon$  sei durch das MARIOTTE'sche Gesetz gegeben:

$$\frac{p}{p_0} = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}$$

Das hieraus folgende  $\varepsilon$  setzen wir in (25) ein; dann wird:

$$\frac{dp}{dx} = -\frac{\varepsilon_0}{p_0} \cdot g \cdot p$$

und durch Integration von  $x=0$  von der Erdoberfläche, wo  $p=p_0$  sei, bis zu einer variablen Höhe  $x$ , für die der Druck gleich  $p$  ist:

$$\log p - \log p_0 = -\frac{\varepsilon_0}{p_0} \cdot g \cdot x \tag{26}$$

Dies wäre eine Formel, die unter ideal-einfachen Verhältnissen einer barometrischen Messung der Höhe  $x$  zu Grunde gelegt werden könnte. Aus ihr folgt weiter:

$$p = p_0 \cdot e^{-g \frac{\varepsilon_0}{p_0} \cdot x}$$

$p$  nimmt mit wachsender Höhe  $x$  ab wie eine Exponentialfunction und wird erst für  $x=\infty$  zu Null werden. Es würde sich hiernach also eine Atmosphäre von unendlicher Höhe ergeben.

In Wirklichkeit herrscht jedoch in der Atmosphäre nicht überall dieselbe Temperatur, wie man bei Anwendung des MARIOTTE'schen Gesetzes stillschweigend annimmt. In welcher Weise ist aber nun die Temperatur der Luft und damit ihre Dichtigkeit von der Höhe abhängig?

Die Erwärmung der Atmosphäre geschieht hauptsächlich von dem die Sonnenstrahlen absorbirenden Erdboden her; in Folge dessen sind die tieferen Schichten der Atmosphäre wärmer als die höheren. Jene können dabei doch, da sie unter höherem Druck stehen, schwerer sein als diese, so daß trotz der höheren Temperatur der unteren Schichten stabiles Gleichgewicht vorhanden sein kann. Es kann aber auch ausnahmsweise die Erwärmung und Verdünnung der unteren Luftschichten so hoch sein, daß der Zustand labil wird und ein völliger Umsturz der höheren und tieferen Schichten erfolgt, sobald an einer Stelle ein auf- oder absteigender Luftstrom dazu Veranlassung giebt. Zwischen dem stabilen und labilen Gleichgewicht giebt es einen Zustand indifferenten Gleichgewichtes, dessen Bedingungen zuerst von Sir WILLIAM THOMSON erkannt wurden.

Grundlage ist dabei die Ueberlegung, daß Luft in einem aufsteigenden Strome, indem sie unter geringeren Druck gelangt, sich ausdehnt und — wenn von der Wärmeleitung abgesehen wird — sich also abkühlt; und daß umgekehrt sinkende Luft, indem sie zusammengedrückt wird, sich erwärmt. Wenn nun ein Luftquantum, durch irgend einen Anstoß aufsteigend, in der höheren Schicht mit einer Temperatur anlangt, welche diejenige der dort bereits befindlichen Luft übersteigt, so erfährt es einen weiteren Auftrieb und steigt beschleunigt noch höher: das Gleichgewicht ist labil. Findet dagegen das aufsteigende Luftquantum in der höheren Schicht Luft vor von höherer Temperatur, als es selbst annimmt, so wird es wieder herabgedrückt: das Gleichgewicht ist stabil. Letzteres ist also immer der Fall, wenn die untere Schicht, auf denselben Druck gebracht wie die obere, kälter sein würde als diese, und umgekehrt. — Indifferentes Gleichgewicht ist schliesslich vorhanden, wenn ein auf- oder absteigendes Luftquantum sich adiabatisch abkühlend bzw. erwärmend in der veränderten Höhe Luftschichten von gerade derjenigen Temperatur vorfindet, welche es selbst annimmt. Sobald in der Atmosphäre auf- und absteigende Ströme vorhanden sind — und an der einen oder anderen Stelle sind immer welche vorhanden —, muß sich diese Temperaturvertheilung, „das convective Gleichgewicht“ ausbilden; es wird durch verticale Strömungen nicht nur nicht gestört, sondern aufrecht erhalten.

Die Temperatur ist in diesem Zustande dieselbe Function der Höhe, wie diejenige einer vom Erdboden an aufsteigenden Luftmenge, welche sich adiabatisch ausdehnt. Von Wärmeaustausch durch Leitung wird dabei also abgesehen und kann mit Recht abgesehen werden, wenn es sich um sehr ausgedehnte Luftmassen handelt, die als Ganzes nicht allzu langsam auf- und niedersteigen, wie es in Wirklichkeit meist der Fall ist. Wir haben dann, wie bei der Ableitung von (23):

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \left( \frac{p}{p_0} \right)^{1/\kappa}$$

Dies in (25) eingeführt giebt:

$$\begin{aligned} \frac{dp}{dx} &= -g \cdot \varepsilon_0 \cdot p_0^{-1/\kappa} \cdot p^{1/\kappa} \\ p^{-1/\kappa} \cdot dp &= -g \cdot \varepsilon_0 \cdot p_0^{-1/\kappa} \cdot dx \end{aligned}$$

und zwischen  $x = 0$  bzw.  $p = p_0$  und  $x$  bzw.  $p$  integrirt:

$$\frac{\kappa}{\kappa - 1} \cdot \left( p^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} - p_0^{\frac{\kappa-1}{\kappa}} \right) = -g \cdot \varepsilon_0 \cdot p_0^{-1/\kappa} \cdot x \quad (27)$$

Diese Formel wäre statt der aus der Anwendung des MARIOTTE'schen Gesetzes folgenden (26) einer barometrischen Höhenmessung zu Grunde zu legen, wenn die Verhältnisse in der Atmosphäre wirklich dem convectiven Gleichgewicht entsprechen.

Wenn der Druck mit wachsender Höhe in der durch (27) gegebenen Weise abnimmt, wird er schon für einen endlichen Werth von  $x$ , den wir  $h$  nennen wollen, gleich Null. Für denselben folgt bei  $p = 0$ :

$$\begin{aligned} h \cdot g \varepsilon_0 p_0^{-1/\kappa} &= \frac{\kappa}{\kappa - 1} \cdot p_0^{1-1/\kappa} \\ h &= \frac{\kappa}{\kappa - 1} \cdot \frac{p_0}{g \cdot \varepsilon_0} \end{aligned}$$

Setzen wir die schon wiederholt benutzten Zahlenwerthe für atmosphärische Luft ein, so erhalten wir:

$$h = 27500 \text{ m}$$

Diese Höhe würde sich daraus als Grenze der Atmosphäre ergeben. Aus der adiabatischen Beziehung folgt für  $p = 0$  auch  $\vartheta = 0$ ; an der Grenze der Atmosphäre herrscht also die Temperatur des absoluten Nullpunktes.

In Wirklichkeit bewirken verschiedene Ursachen, dafs in der Atmosphäre die Temperatur und damit auch der Druck mit wachsender Höhe langsamer abnehmen, als der Gleichung (27) entspricht. Das sind die Wärmeleitung von den niederen zu den höheren Schichten, die Absorption der Wärmestrahlung in der Atmosphäre und der Feuchtigkeitsgehalt der Luft, letzterer in einer Weise, die weiterhin noch näher besprochen werden soll. In Folge dessen mufs sich auch eine gröfsere Höhe für die Atmosphäre ergeben, als der zuvor berechnete Werth. Aus dem Aufleuchten der Meteore, aus den astronomischen Beobachtungen über die atmosphärische Strahlenbrechung, über das Nordlicht und aus den Dämmerungserscheinungen werden in der That Werthe für die Höhe der Atmosphäre berechnet, die vielmal gröfser sind, als der obige.<sup>1)</sup>

Wir wollen nun auch berechnen, in welcher Weise beim Zustande des convectiven Gleichgewichtes die Temperatur mit wachsender Höhe abnimmt. Die Gleichung (27) für die Druckabnahme schreiben wir:

$$\frac{\kappa}{\kappa - 1} \left[ \left( \frac{p}{p_0} \right)^{1-1/\kappa} - 1 \right] = -g \frac{\varepsilon_0}{p_0} x$$

Wie auf Seite 188, letzte Gleichung, ist:

$$\left( \frac{p}{p_0} \right)^{1-1/\kappa} = \frac{\vartheta}{\vartheta_0}$$

und es wird daher:

$$\vartheta = \vartheta_0 - \vartheta_0 \frac{\kappa - 1}{\kappa} g \cdot \frac{\varepsilon_0}{p_0} \cdot x$$

Nun ist:

$$\frac{p_0}{\varepsilon_0 \vartheta_0} = R = J \cdot (c - \gamma)$$

$$\frac{\kappa - 1}{\kappa} = \frac{c - \gamma}{c}$$

und also:

$$\vartheta = \vartheta_0 - \frac{g}{J \cdot c} x \quad (28)$$

Zunächst geht hieraus hervor, dafs die Temperaturabnahme ( $\vartheta - \vartheta_0$ ) proportional ist der Höhe  $x$ . Man hat sonst auch wohl die Formel (26) für die barometrische Höhenmessung dadurch verbessert, dafs man ohne Begründung die Annahme einführte, die Temperatur der Luft nehme proportional der Höhe ab, nur deshalb, weil diese Annahme

<sup>1)</sup> Siehe z. B. Meteorolog. Zeitschr. Jahrg 1900, p. 565; Rapports, Congrès de Physique, Paris 1900, tome III, p. 452.

die denkbar einfachste war. Es stellt sich jetzt heraus, daß vom convectiven Gleichgewicht in der That gerade dieses Gesetz verlangt wird.

Die Größe des verticalen Temperaturgradienten läßt sich nach (28) berechnen. Durch Einsetzen der Zahlenwerthe  $J = 424$  Kilogramm-Meter  $\times g$  und  $c = 0,2375$  folgt:

$$\frac{\vartheta - \vartheta_0}{x} = -0,0099 \text{ Celsiusgrad pro Meter}$$

Auf je 100 m Erhebung kommt also nahezu  $1^\circ$  Abkühlung der Luft.<sup>1)</sup> Dies ist also auch im Idealfalle die Abkühlung etwa eines an der einen Seite eines Gebirges in die Höhe steigenden Luftstromes und würde auch die Erwärmung eines, etwa an der anderen Seite absteigenden (vollkommen trockenen) Luftstromes sein.

Hierbei ist stillschweigend die Luft als völlig trocken angesehen, während ihr Feuchtigkeitsgehalt einen sehr bedeutenden Einfluß auf diese Verhältnisse erlangen kann. Wenn feuchte Luft in die Höhe steigt, wird durch die fortschreitende Abkühlung einmal der Thaupunkt erreicht, und es scheidet sich flüssiges Wasser in Nebelform aus. Dabei geht latente Wärme vom condensirten Antheile des Dampfes an die Luft über, und die Abkühlung beim Anstieg wird sehr bedeutend verzögert gegenüber dem aus (28) berechneten Temperaturgefälle. Wenn die Feuchtigkeit der untersten Schichten der Atmosphäre durch Verdunstung von Seen u. s. w. allmählich vermehrt wird, kann auch der Fall eintreten, daß ein ursprünglich stabiler oder indifferenter Zustand zu einem labilen wird, ohne daß die Temperaturen sich mit der Zeit zu ändern brauchen. Denn haben wir z. B. anfänglich den dem convectiven Gleichgewicht in trockener Luft entsprechenden verticalen Temperaturabfall und werden die Bodenschichten in Folge fortgesetzten Hineinverdampfens schließlic gesättigt, wie es an heißen Sommertagen vorkommen kann, so wird in einem aus den Bodenschichten sich erhebenden Luftstrome Condensation eintreten; durch das Freiwerden von latenter Wärme wird die Temperatur der aufsteigenden Menge langsamer ab-

<sup>1)</sup> Ueber die in der freien Atmosphäre wirklich beobachteten Werthe siehe v. BEZOLD, Zur Thermodynamik der Atmosphäre, Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. d. Wiss. p. 363, 1900 nach den wissenschaftlichen Ballonfahrten von ASSMANN und BERSON. Ueber die Werthe für künstlich im Laboratorium erzeugte auf- und absteigende Luftströme siehe Sitz.-Ber. d. Physikal. Section der Naturforscher-Versammlung zu Aachen, erste Sitzung, 1900; Physikalische Zeitschrift Bd. II, p. 153, 1900. Marburger Rektoratsprogramm vom 19. October 1902. Ann. d. Phys. Bd. X, 1903.

nehmen als dem convectiven Gleichgewicht entspricht; sie kommt also in den höheren Schichten wärmer als die dort bereits vorhandene Luft an: das Gleichgewicht ist labil geworden, ohne daß die Temperaturvertheilung sich geändert hätte. — Mit der Theorie der verticalen Luftströmungen unter Berücksichtigung der Feuchtigkeit hat sich insbesondere REYE, seit 1872 Professor der Mathematik an der Universität Straßburg, beschäftigt.<sup>1)</sup>

### Zweites Kapitel.

#### Ableitung des zweiten Hauptsatzes.

#### § 50. Reversible Prozesse. Graphische Darstellung von Processen. Carnot's Kreisprocess. Diagramm der Arbeit.

Der sogenannte zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie führt eine gewisse Beschränkung ein in Bezug auf die Möglichkeit, durch Wärme Arbeit zu gewinnen; eine Beschränkung, die speciell nur für diese Form des Arbeitsäquivalentes, welches wir in der Wärme haben, gültig ist, und sich nicht erstreckt auf Arbeitsäquivalente anderer Art. Der wesentliche Theil dieses Satzes, aber noch in unfertiger Form, wurde gefunden durch SADI CARNOT, Sohn des Kriegsministers der Revolution und Onkel des ermordeten Präsidenten der jetzigen Republik, der als Ingenieur-Officier sich mit der Theorie der Dampfmaschinen beschäftigte und sich die Bedingungen überlegte, unter welchen man möglichst vortheilhaft und sparsam Arbeit durch Wärme gewinnen könne. Dies kann man überhaupt immer nur dann, wenn zuerst irgend ein Körper auf eine höhere Temperatur gebracht wird, der dann sich auszudehnen strebt, wie bei Dampfmaschinen das Wasser im Kessel durch Heizen in Dampf von hohem Druck verwandelt wird. Lassen wir die erhitzten Körper ihr Ausdehnungsbestreben bethätigen, wobei sie sich abkühlen, so gewinnen wir Arbeit. Für diesen Gewinn ist es nun, wie CARNOT zunächst erkannte, stets unvortheilhaft, wenn die Wärme direct durch Leitung oder Strahlung aus dem er-

<sup>1)</sup> Vgl. auch HELMHOLTZ' Vortrag „Ueber Wirbelstürme und Gewitter“, gehalten in Hamburg im Jahre 1875. Hierher gehört auch seine Theorie des Föhns; siehe z. B. SPRUNG's Lehrbuch der Meteorologie, Hamburg 1885, p. 186. Ferner die neueren Arbeiten v. BEZOLD's in den Sitz.-Ber. d. Berl. Akad.

hitzten Körper übergeht in andere von niederer Temperatur. Denn nur der Temperaturerhöhung verdankt der Dampf seinen vermehrten Druck; nur dadurch, daß sich die Wärmemenge in einem höher temperirten Körper befindet, bietet sie Möglichkeit, Arbeit zu erzeugen. Diese Möglichkeit verlieren wir, wenn wir die Wärme durch Leitung oder Strahlung von dem wärmeren zu kälteren Körpern übergehen lassen; denn sie geht niemals von selbst, wenigstens nicht durch bloße Leitung oder Strahlung wieder zurück in Körper von höherer Temperatur. Nachdem vielmehr ein Körper erhitzt wurde, müssen wir Temperaturgleichgewicht mit seiner Umgebung nur dadurch herstellen, daß wir ihn sich ausdehnen lassen, wobei er sich abkühlt, und wir Arbeit gewinnen. Die in ihm verbliebene Wärmemenge ist dann auch wieder auf niedere Temperatur übergetreten; aber diesen Uebergang können wir, im Gegensatz zu Leitung und Strahlung, auch wieder nach Belieben rückwärts durchlaufen. Denn wenn wir den abgekühlten Körper wieder zusammendrücken, erwärmt er sich wieder, und wir haben wieder in ihm dieselbe Wärmemenge von höherer Temperatur wie ursprünglich. Eine derartige Veränderung, welche man in dem einen und in dem anderen Sinne durchlaufen kann, nennt man einen reversiblen Process.

Reversibel sind zunächst adiabatische Processe, wie aus Vorstehendem ersichtlich, bei denen stets ein äußerer Gegendruck gleich ist dem Druck des arbeitenden Körpers selbst, wie dies z. B. gilt bei dem in Figur 24 auf Seite 172 dargestellten Falle; der Stempel *S* dort kann sogleich wieder abwärts bewegt werden dadurch, daß die Zulagegewichte *a*, *b*, *c*, *d* wieder auf ihn geschoben werden. Dabei müßten die Wände des Cylinders *C* und der Stempel *S* für Wärme völlig undurchlässig sein. In dieser Weise sind die abwechselnden Compressionen und Dilatationen bei den Schallschwingungen reversibel, sowie die Abkühlung eines aufsteigenden Luftstromes in der Atmosphäre und seine Wiedererwärmung beim Abstieg.<sup>1)</sup> Aber auch den Uebergang der Wärme durch Leitung oder Strahlung kann man reversibel vor sich gehen lassen, wenn man die Bedingung stellt, daß der eine Körper nur einen verschwindend kleinen Temperaturüberschuß über den anderen hat, so daß die Möglichkeit, Arbeit aus der übergehenden Wärme zu erzeugen, nicht merklich beeinträchtigt wird. Eine minimale

<sup>1)</sup> So lange nicht durch Condensation sein Wassergehalt vermindert wird.

Temperatursteigerung des vorher kälteren Körpers wird dann die Wärme wieder in den ersten Körper zurückfließen machen. Diese Wärmeübergänge werden allerdings nur außerordentlich langsam stattfinden; aber wenn es sich um das ideale Maximum der Arbeitsgewinnung handelt, brauchen wir uns durch die Rücksicht auf die Zeitdauer des Processes nicht einschränken zu lassen. Wärmeleitung oder Strahlung zwischen Körpern von sehr nahe gleicher Temperatur ist also auch reversibel und gehört zu den Processen, unter denen es möglich ist, die höchste Arbeitsleistung aus Wärme zu erreichen.

CARNOT stand — es war in den zwanziger Jahren des 19. Jahrhunderts — noch unter dem Einfluß der materiellen Wärmetheorie; es sprechen aber Stellen in seinen Schriften schon die Vermuthung aus, daß die Wärme vielleicht doch keine Substanz sein möchte. Aber im Ganzen hat er seinen Gedankengang ausgeführt unter der Vorstellung, daß die Wärme eine Materie von unveränderlicher Quantität sei, in welchem Punkte er durch seine Nachfolger verbessert werden mußte. Der Process, an welchen er und weiterhin auch CLAPEYRON seine Ueberlegungen anknüpfte, ist ein Kreisprocess, d. h. ein Process, bei dem der betrachtete Körper schließlichs wieder in seinen Anfangszustand zurückkehrt, und zwar ein Kreisprocess, der aus lauter reversiblen Veränderungen zusammengesetzt ist. Letztere sind einestheils isotherme, d. h. bei den vorgenommenen Volumenänderungen wird durch Wärmeaustausch mit einem Wärmereservoir von nahezu derselben Temperatur diese dauernd constant gehalten, also bei Ausdehnung durch Wärmezufuhr, bei Compression durch Wärmeentziehung. Mit dem Volumen  $v$  zugleich wird sich dann auch der Druck  $p$  ändern, und zwar so, daß  $p$  abnimmt, wenn  $v$  zunimmt. Dabei soll wieder jede Volumenveränderung nur bei unendlich langsamer Wegnahme oder Zufügung von Druck geschehen, so daß jederzeit der Druck des Körpers unendlich nahe gleich ist dem äußeren Gegendruck, den er überwindet, oder von dem er überwunden wird. Die Zustandsgleichung des betreffenden Körpers giebt nun weiter an, in welcher Weise  $p$  von  $v$  abhängt bei constantem  $\vartheta$ . Wir denken uns in einem rechtwinkligen Coordinatensystem das Volumen der Masseneinheit als Abscisse, den Druck als Ordinate abgetragen. Ein bestimmter Zustand des Körpers, durch  $v$  und  $p$  charakterisirt, wird dann durch einen bestimmten Punkt der Ebene dargestellt; eine Reihe von continuirlich sich an einander schließenden verschiedenen Zuständen durch eine Curve. Für einen gegebenen Werth der Temperatur  $\vartheta_0$

ergeben alle möglichen zusammengehörigen Werthe von  $p$  und  $v$  eine solche, wie die in Figur 28 mit  $\mathcal{I}_0$  bezeichnete. Einem anderen constanten Werthe der Temperatur  $\mathcal{I}_1$  entspricht eine andere Curve, bei welcher im Allgemeinen, wenn  $\mathcal{I}_1 > \mathcal{I}_0$ , auch die Werthe von  $p$  für dasselbe  $v$  größer sind, als bei jener Curve. Die mit dem Körper vorgenommenen Aenderungen sind zum anderen Theile solche mit Ausschluß jeder Wärmezuleitung oder -ableitung, also adiabatische.

Gehen wir von einem bestimmten Zustande, zwei zusammengehörigen Werthen von  $p$  und  $v$ , aus und nehmen adiabatische Volumenänderungen mit dem Körper vor, so ergeben alle zusammengehörigen Werthe paare von  $p$  und  $v$ , zu denen wir auf diese Weise gelangen, wieder eine Curve, deren Verlauf von der Natur des betreffenden Körpers abhängt. Im Allgemeinen wird bei einer adiabatischen

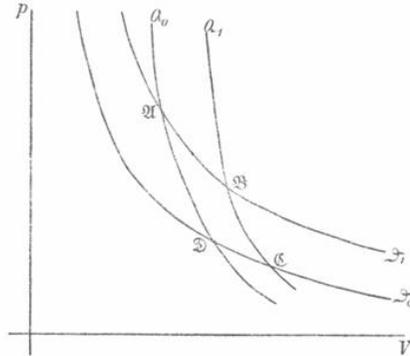


Fig. 28.

Ausdehnung Abkühlung stattfinden, d. h. Uebergang zu Isothermen mit kleinerem  $\mathcal{I}$ , so daß also eine adiabatische Curve, so wie die mit  $Q_0$  bezeichnete, steiler zu zeichnen ist als die isothermischen. Für CARNOT war die adiabatische Bedingung oder die Vorschrift, daß kein äußeres Wärmequantum in den Körper eintrete oder aus ihm austrete, gleichbedeutend mit der Annahme, daß die in ihm enthaltene Wärmemenge  $Q$  constant bleibe. Wir wissen jetzt, daß dies nicht der Fall ist, vielmehr ein Umsatz von innerer Wärme in äußere Arbeit und umgekehrt dabei stattfinden kann. Zunächst aber folgen wir CARNOT und bezeichnen die einem vermeintlich constanten Wärmehalt  $Q$  entsprechenden adiabatischen Curven mit  $Q_0, Q_1$  analog der Bezeichnung der Curven für constantes  $\mathcal{I}$ .

Mit dem Körper nehmen wir nun successive folgende Aenderungen vor. Ausgehend von dem Zustande, welcher den durch den Punkt  $\mathcal{A}$  dargestellten Werthen von  $p$  und  $v$  entspricht, dehnen wir ihn isothermisch bei der Temperatur  $\mathcal{I}_1$  aus bis zu einem Zustande, der durch  $\mathcal{B}$  dargestellt sei. Dabei muß ihm Wärme zugeführt werden, so daß eine durch  $\mathcal{B}$  zu denkende adiabatische Curve einem höheren  $Q = Q_1$  entspricht, als diejenige durch  $\mathcal{A}$ . Die Wärmezufuhr soll aber reversibel geschehen, also dadurch, daß der Körper in leitende Verbindung gebracht wird mit einer Wärmequelle, die

eine nur unendlich wenig höhere Temperatur hat, als er selbst. Von  $\mathfrak{B}$  aus dehne ich den Körper weiterhin adiabatisch aus bis zu einem Zustande  $\mathfrak{C}$ , der wegen der eingetretenen Abkühlung einer niedrigeren Temperatur  $\vartheta_0$  entspricht. Diese halte ich nun constant und comprimire unter Wärmeentziehung durch einen sehr großen Refrigerator von einer nur unendlich wenig tieferen Temperatur als  $\vartheta_0$  bis zu einem Zustande  $\mathfrak{D}$ , welcher gerade auf einer durch  $\mathfrak{A}$  gedachten adiabatischen Curve  $Q_0$  liegt. Letzterer folgend setze ich endlich die Compression fort bis zur Rückkehr zum Anfangszustand  $\mathfrak{A}$ .

Bei diesem Kreisprocesse hat der Körper äußere Arbeit geleistet; denn die Ausdehnung von  $\mathfrak{A}$  über  $\mathfrak{B}$  nach  $\mathfrak{C}$  ist bei höheren Werthen von  $p$ , also unter Ueberwindung eines größeren Gegen-drucks geschehen, als zur Zusammendrückung von  $\mathfrak{C}$  über  $\mathfrak{D}$  nach  $\mathfrak{A}$  erforderlich war. Wesentlich ist, wie man sieht, daß der Rückweg vom Zustande  $\mathfrak{C}$  aus anders gewählt wird, als der Hinweg; sonst würde zum Rückweg wieder ebenso viel äußere Arbeit von dem Körper consumirt werden, als er auf dem Hinweg producirt. Der Werth der äußeren Arbeitsleistung geht aus der graphischen Darstellung ebenfalls anschaulich hervor. (Siehe Figur 29.) Allgemein ist bei

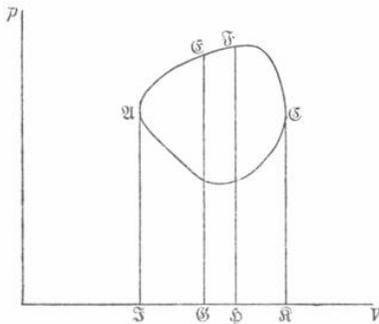


Fig. 29.

einer kleinen Volumenvermehrung  $dv$  die äußere Arbeit  $= p \cdot dv$ ; beim Uebergang aus dem Zustande  $\mathfrak{C}$  zu  $\mathfrak{F}$  also gleich der Fläche  $\mathfrak{C}\mathfrak{F}\mathfrak{G}\mathfrak{C}$ . Bei der Ausdehnung von  $\mathfrak{A}$  über  $\mathfrak{C}$  und  $\mathfrak{F}$  zu  $\mathfrak{G}$  ist daher die Arbeit gleich der Fläche, begrenzt von dem oberen Curvenstück  $\mathfrak{A}\mathfrak{C}\mathfrak{F}\mathfrak{G}$ , und den Geraden  $\mathfrak{C}\mathfrak{G}$ ,  $\mathfrak{F}\mathfrak{G}$ ,  $\mathfrak{G}\mathfrak{A}$ . Beim Uebergang vom gleichen Anfangszustand  $\mathfrak{A}$  zum gleichen Endzustand  $\mathfrak{G}$  durch das untere Curvenstück wäre die äußere Arbeitsleistung gleich der Fläche zwischen letzterem und denselben Geraden, würde also einen anderen, kleineren Werth haben. Man sieht, daß die Größe der Arbeit abhängt von dem Wege, durch welchen man vom Anfangs- zum Endzustand gelangt, keineswegs aber allein von den Grenzwerten, so daß sie auch nicht ausgedrückt werden kann als Differenz der beiden Werthe einer Function von  $p$  und  $v$  für die Zustände  $\mathfrak{B}$  und  $\mathfrak{A}$ . Eine solche Function giebt es nicht für die äußere Arbeit, und daher auch nicht für die zugeführte Wärmemenge, wie schon

auf Seite 180 bemerkt. — Bei Compression ist  $dv$  gleich den negativ zu nehmenden Abscissendifferenzen; also ist die geleistete äufere Arbeit bei Zustandsänderungen, welche in der Richtung von  $\mathcal{C}$  nach  $\mathcal{A}$  verlaufen, gleich den negativ zu rechnenden entsprechenden Flächenstücken. Bei einem Kreisproceß, ausgehend von  $\mathcal{A}$  über  $\mathcal{E}$ ,  $\mathcal{F}$  nach  $\mathcal{C}$  und unten herum zurück nach  $\mathcal{A}$  ist daher die insgesamt geleistete äufere Arbeit gleich der von der Curve  $\mathcal{A}\mathcal{E}\mathcal{F}\mathcal{C}\mathcal{A}$  umschlossenen Fläche. Ebenso ist bei CARNOT'S Kreisproceß, der aus je zwei isothermen und adiabatischen Aenderungen zusammengesetzt ist, die von dem Körper geleistete äufere Arbeit gleich der Fläche  $\mathcal{A}\mathcal{B}\mathcal{C}\mathcal{D}\mathcal{A}$  (Figur 28).

§ 51. Berichtigte Auffassung adiabatischer Processe. Berechnung der Arbeit bei Carnot's reversiblen Kreisproceß.

Nach CARNOT'S Vorstellung hätte der Körper auf dem Wege  $\mathcal{A}\mathcal{B}$  eine ebenso große Wärmemenge  $Q_1 - Q_0$  aus einem Wärmereservoir  $R_1$  (z. B. dem Kessel der Dampfmaschine) von der Temperatur  $\vartheta_1$  aufgenommen, wie er auf dem Weg  $\mathcal{C}\mathcal{D}$  an ein Wärmereservoir  $R_0$  von der Temperatur  $\vartheta_0$  (z. B. den Condensator bei einer Dampfmaschine) wieder abgegeben hätte. Er schloß daraus, daß Wärme äufere Arbeit erzeugen könne, wenn sie in unveränderter Quantität übergeführt werde von Körpern höherer Temperatur (dem Reservoir  $R_1$ ) zu einem solchen ( $R_0$ ) niedriger Temperatur, als ob sie bei höherer Temperatur gewissermaßen einen Zustand größerer elastischer Spannung besitze und sich gleichsam ausdehne, wenn sie auf niedere Temperatur übergehe, wobei die elastische Spannkraft des Wärmestoffes umgewandelt würde in äufere Arbeit. CARNOT'S Betrachtung ist richtig insofern, als bei diesem Arbeitsgewinn nothwendig ein gewisses Wärmequantum übergehen muß aus einem wärmeren zu einem kälteren Körper. Aber sie ist irrig insofern, als keineswegs der den Wärmeübergang vermittelnde arbeitende Körper bei der niederen Temperatur  $\vartheta_0$  ebenso viel Wärme abgibt, als er bei  $\vartheta_1$  aufgenommen hat; er giebt vielmehr weniger Wärme ab, und zwar ist die Differenz äquivalent der gewonnenen äußeren Arbeit. Die Differenz  $Q_1 - Q_0$  ist nicht dieselbe für  $\mathcal{B}$  gegen  $\mathcal{A}$  einerseits und für  $\mathcal{C}$  gegen  $\mathcal{D}$  andererseits. Die adiabatischen Curven sind zwar Curven, für welche  $dQ = 0$ , d. h. keine Wärme von außen zugeleitet oder nach außen abgeleitet wird; aber für sie ist nicht eine Function gleich dem Wärmehalt  $Q = \text{const.}$ , da Umsatz von einem Theile

des inneren Wärmeinhaltes des Körpers in äußere Arbeit stattfindet, oder umgekehrt. Die adiabatische Bedingung wird nun auf jeden Fall darzustellen sein durch eine Gleichung zwischen  $p$  und  $v$ , die wir in der Form schreiben können, daß eine gewisse Function  $S$  von  $p$  und  $v$  gleich ist einer Constanten:

$$S_{p,v} = C \quad (29)$$

Diese Function  $S$  nennt man mit einem von CLAUSIUS eingeführten Namen, dessen Begründung wir erst später erkennen werden, die Entropie des Körpers. Für die idealen Gase können wir die Function  $S$  unmittelbar angeben; aus Gleichung (14a) S. 187 folgt, daß für adiabatische Zustandsänderungen:

$$\gamma \cdot \log \vartheta + (c - \gamma) \cdot \log v = \text{Const.} \quad (30)$$

Auf der linken Seite steht das  $S$ , welches bei adiabatischen Aenderungen constant ist; hier ausgedrückt als Function von  $\vartheta$  und  $v$ ; wenn wir  $\vartheta$  durch  $p$  und  $v$  ausdrücken, auch sogleich als Function von  $p$  und  $v$  angebar. — Die Constante ist bestimmt durch die für einen willkürlich gewählten Anfangszustand gegebenen Werthe von  $p_0$  und  $v_0$ , von welchen ausgehend ich den Körper adiabatische Uebergänge durchlaufen lasse. Von anderen Anfangswerthen für  $p$  und  $v$  ausgehend, erhält man andere Werthe der Constanten  $C$ ; jeder bestimmte Werth von  $C$  giebt in dem Diagramm (Figur 28) eine andere adiabatische Curve, die also nicht Curven  $Q = \text{const.}$ , sondern Curven  $S = \text{const.}$  sind. Die ganze Curvenschaar kann auch dargestellt werden durch die aus (29) folgende Differentialgleichung, in welcher die von Curve zu Curve sich ändernde Constante weggefallen ist:

$$\frac{\partial S}{\partial p} \cdot dp + \frac{\partial S}{\partial v} \cdot dv = 0$$

oder:

$$\frac{dp}{dv} = - \frac{\frac{\partial S}{\partial v}}{\frac{\partial S}{\partial p}}$$

Wenn  $S$  als Function von  $p$  und  $v$  gegeben ist, dann ist durch diese Differentialgleichung an jeder Stelle der Ebene der Werth von  $dp/dv$  bekannt, d. h. die Richtung der Tangente an die durch den betrachteten Punkt gehende adiabatische Curve, so daß wir von dem einen Punkte aus in unendlich kleinen Schritten auf der jedesmaligen Tangente fortschreitend zunächst eine, und in der-

selben Weise von verschiedenen Punkten ausgehend die ganze Schaar der adiabatischen Curven construiren können.

Die Function  $S$  steht nach vorstehender Definition zu dem  $dQ$  in der Beziehung, daß auf den Curven, auf welchen letzteres verschwindet,  $S$  konstant ist, also auch  $dS$  verschwindet. Es kann daher gesetzt werden:

$$dS = h \cdot dQ \tag{31}$$

wo  $h$  im Allgemeinen eine Function der Variabeln, welche den Zustand unseres Körpers bestimmen, sein kann. Nun ist  $dQ$  ein homogener, linearer Differentialausdruck derselben Variabeln, und aus der Theorie der Differentialgleichungen mithin ersichtlich, daß  $h$  der integrirende Factor von  $dQ$  ist. Dies ist wieder für vollkommene Gase sogleich explicite erkennbar; denn in der Gleichung (13b), welche den Werth von  $dQ$  angiebt, wird die linke Seite nach Division durch  $\vartheta$  ein vollständiges Differential, nämlich dasjenige von  $S$  nach (30):

$$\frac{dQ}{\vartheta} = \gamma \cdot \frac{d\vartheta}{\vartheta} + (c - \gamma) \frac{dv}{v} = d[\gamma \cdot \log \vartheta + (c - \gamma) \cdot \log v] \tag{32}$$

Hier ist also  $h = \frac{1}{\vartheta}$  der integrirende Factor. Allgemein ist  $h$  zunächst, wie gesagt, eine Function derselben Variabeln; angenommen, wir haben eine solche Function  $h'$  gefunden, welche integrierender Factor ist, und für diesen dann durch Integration das  $S'$ , so ist also:

$$dS' = h' \cdot dQ \tag{33}$$

Dann ist dieses  $h'$  aber nicht der einzige integrirende Factor, den es giebt; sondern man kann allgemeiner als integrirenden Factor nehmen  $h'$  multiplicirt mit einer beliebigen Function  $F(S')$  von  $S'$ . Nennen wir also  $h = h' \cdot F(S')$ , so wird zunächst identisch:

$$\begin{aligned} h \cdot dQ &= h' \cdot F(S') \cdot dQ \\ &= F(S') \cdot dS' \end{aligned}$$

Definire ich nun ein allgemeineres  $S$  durch die Gleichung:

$$S = \int F(S') \cdot dS' \tag{34}$$

so wird wieder:

$$h \cdot dQ = dS$$

also die für  $S$  definirende Gleichung erfüllt. Da  $S'$  eine Function der Zustandsvariabeln ist, ist auch  $F(S')$  eine solche, und daher auch  $h = h' \cdot F(S')$  und ebenso auch das allgemeine  $S$ . Im allgemeinsten

Falle enthält also in dieser Weise  $h$  und mit ihm  $S$  eine willkürliche Function. Für die adiabatischen Curven ist ja von vornherein klar, daß, wenn auf ihnen ein gewisses  $S'$  constant ist, dasselbe auch für jede beliebige Function von  $S'$  gilt; und eine solche ist das durch (34) definirte  $S$ . Aus dieser unendlichen Mannigfaltigkeit von integrierenden Factoren  $h$  und zugehörigen Functionen  $S$  denken wir uns ein gewisses Paar von Functionen  $h$  und  $S$  beliebig, aber zunächst ein für allemal fest herausgegriffen.

In CARNOT'S reversiblen Kreisproceß, dargestellt durch Fig. 28, haben wir richtig die adiabatischen Curven jetzt als solche zu bezeichnen, für welche  $S = S_0$  bezw.  $= S_1$  ist, wie in nebenstehendem

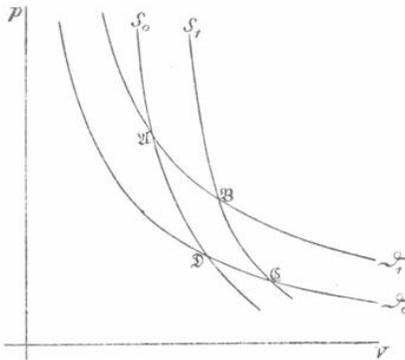


Fig. 30.

Diagramm (Figur 30). Durch jeden Punkt der Ebene würde je eine adiabatische und eine isotherme Curve hindurchgehen; wir können den Punkt auch als gegeben betrachten durch die Werte von  $S$  und  $\vartheta$  jener beiden Curven als einer besonderen Art von Coordinaten; oder was dasselbe heißt, wir können uns den inneren Zustand des Körpers gegeben denken durch  $S$  und  $\vartheta$  als unabhängige Variable.  $S$  ist

ja nach der Annahme eine Function von  $p$  und  $v$ , oder auch von  $v$  und  $\vartheta$ ; wenn nun  $S$  und  $\vartheta$  für einen bestimmten Zustand gegeben sind, so können wir vermöge der Gleichung, welche  $S$  als Function von  $v$  und  $\vartheta$  definirt, den zugehörigen Werth von  $v$  berechnen, und haben damit dann wieder die Werte von  $v$  und  $\vartheta$ , durch welche nach der Auffassung von § 46 und § 47 der Zustand als gegeben gedacht wurde. Jetzt aber betrachten wir  $S$  und  $\vartheta$  als die willkürlichen Veränderlichen,  $p$  und  $v$  als ihre Functionen. Ferner nehmen wir an, daß die im betrachteten Proceß vorkommenden Zustandsänderungen nur klein sind, weshalb wir für die vorkommenden Differenzen schreiben wollen:

$$\text{und} \quad \left. \begin{aligned} S_1 - S_0 &= \delta S \\ \vartheta_1 - \vartheta_0 &= \delta \vartheta \end{aligned} \right\} (35)$$

Immerhin soll die Differenz der Temperaturen  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_0$  doch so groß sein, daß wir einen directen Wärmeübergang durch Leitung

oder Strahlung von  $R_1$  zu  $R_0$  als einen irreversiblen Prozess zu betrachten hätten, der die Oekonomie der Arbeitsfähigkeit der in  $R_1$  aufgespeicherten Wärme vergeuden würde. Unter diesen Festsetzungen wollen wir den Werth für die geleistete äußere Arbeit berechnen.

Für jede der vier Strecken des Diagrammes haben wir  $p \cdot dv$  zu bilden. Allgemein ist jetzt:

$$dv = \frac{\partial v}{\partial S} dS + \frac{\partial v}{\partial \vartheta} d\vartheta$$

Bei jeder der betrachteten Aenderungen ist aber entweder  $dS = 0$  oder  $d\vartheta = 0$ ; ferner ist zu beachten, daß  $\mathfrak{A}\mathfrak{B}$  und  $\mathfrak{D}\mathfrak{A}$  für wachsendes  $S$  bzw.  $\vartheta$  durchlaufen werden,  $\mathfrak{B}\mathfrak{C}$  und  $\mathfrak{C}\mathfrak{D}$  für abnehmende. Die Werte der geleisteten äußeren Arbeit  $p \cdot dv$  werden daher, wenn wir durch den Index 1 bzw. 0 den constanten, für die betreffende Variable zu nehmenden Werth bezeichnen, für die Aenderung:

$$\begin{aligned} \mathfrak{A}\mathfrak{B} \quad . \quad . \quad . \quad & + p_{s_1} \cdot \left[ \frac{\partial v}{\partial S} \right]_{s_1} \cdot \delta S \\ \mathfrak{B}\mathfrak{C} \quad . \quad . \quad . \quad & - p_{s_1} \cdot \left[ \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right]_{s_1} \cdot \delta \vartheta \\ \mathfrak{C}\mathfrak{D} \quad . \quad . \quad . \quad & - p_{s_0} \cdot \left[ \frac{\partial v}{\partial S} \right]_{s_0} \cdot \delta S \\ \mathfrak{D}\mathfrak{A} \quad . \quad . \quad . \quad & + p_{s_0} \cdot \left[ \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right]_{s_0} \cdot \delta \vartheta \end{aligned}$$

Durch Addition finden wir den Werth der bei CARNOT'S Kreisprozess insgesamt geleisteten äußeren Arbeit  $\delta A$  gleich:

$$\delta A = \left\{ \left( p \frac{\partial v}{\partial S} \right)_{s_1} - \left( p \frac{\partial v}{\partial S} \right)_{s_0} \right\} \cdot \delta S - \left\{ \left( p \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right)_{s_1} - \left( p \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right)_{s_0} \right\} \cdot \delta \vartheta$$

Die erste geschweifte Klammer bedeutet die Zunahme von  $p \frac{\partial v}{\partial S}$ , wenn  $\vartheta$  von  $\vartheta_0$  bis  $\vartheta_1$  wächst, und analog die zweite Klammer, so daß also:

$$\begin{aligned} \left( p \frac{\partial v}{\partial S} \right)_{s_1} - \left( p \frac{\partial v}{\partial S} \right)_{s_0} &= \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( p \frac{\partial v}{\partial S} \right) \cdot \delta \vartheta \\ p \left( \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right)_{s_1} - p \left( \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right)_{s_0} &= \frac{\partial}{\partial S} \left( p \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right) \cdot \delta S \end{aligned}$$

und

$$\delta A = \left\{ \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( p \frac{\partial v}{\partial S} \right) - \frac{\partial}{\partial S} \left( p \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right) \right\} \cdot \delta S \cdot \delta \vartheta$$

öder nach Ausführung der Differentiationen der Producte:

$$\delta A = \left( \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\partial v}{\partial S} - \frac{\partial p}{\partial S} \cdot \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right) \cdot \delta S \cdot \delta \vartheta \quad (36)$$

In der CARNOT'schen Betrachtung trat überall  $Q$  auf an Stelle der Gröfse, die wir jetzt mit  $S$  bezeichnet haben, und er fand also direct, dafs die bei seinem Procefs geleistete äufsere Arbeit  $\delta A$  proportional war der Wärmemenge  $\delta Q$ , welche der arbeitende Körper dem Reservoir  $R_1$  von der Temperatur  $\vartheta_1$  entnahm und vermeintlich unvermindert dem kälteren Reservoir  $R_0$  von der Temperatur  $\vartheta_0$  wieder abgab; und dafs ferner  $\delta A$  proportional war dem Temperaturintervall  $\delta \vartheta$ , durch welches hindurch die Wärmemenge übergang. Sein Resultat war von der Form:

$$\delta A = F \cdot \delta Q \cdot \delta \vartheta \quad (37)$$

und der Factor  $F$  war auch bei ihm eine Function der Variabeln, durch welche der Zustand des Systems bestimmt ist, gerade wie der Factor von  $\delta S \cdot \delta \vartheta$  in unserer Gleichung (36) eine Function von  $S$  und  $\vartheta$  ist.

§ 52. Das Verhältniss von Arbeitsleistung und übergeführter Wärme ist unabhängig von der Beschaffenheit des Ueberträgers.

Von dieser Function wäre zunächst denkbar, dafs sie specifische Constanten des betreffenden arbeitenden Körpers als Parameter enthält; schon CARNOT hatte aber Ueberlegungen angestellt, aus denen hervorging, dafs sein Factor  $F$  für verschiedene Naturkörper denselben Werth haben müsse, der nichts enthalten durfte, was der speciellen Natur der angewandten Substanzen eigenthümlich war. Sein Factor  $F$  durfte also nicht etwa die Volumina  $v$  der Masseneinheit oder die einem bestimmten Volumen entsprechenden Drucke o. ä. enthalten; er konnte aber von den Temperaturen der Reservoirs  $R_1$  und  $R_0$  abhängen. Diese Eigenschaft von  $F$  hatte bei ihm die Bedeutung, dafs das Verhältniss der geleisteten äufseren Arbeit  $\delta A$  zu der übergeführten Wärmemenge  $\delta Q$ ,

<sup>1)</sup> Die auf der rechten Seite stehende Klammergröfse ist die Functional-determinante von  $p$  und  $v$  als Functionen von  $\vartheta$  und  $S$ . Dies entspricht der geometrischen Bedeutung von  $\delta A$  als dem Flächeninhalt  $\int p dv$  des Curvenparallelogrammes  $\mathfrak{A} \mathfrak{B} \mathfrak{C} \mathfrak{D} \mathfrak{A}$ , welches auch als das Flächenelement in den  $S$ - $\vartheta$ -Coordinaten aufgefafst werden kann.

dafs also  $\frac{\delta A}{\delta Q} = F. \delta \vartheta$  bei reversiblen Kreisprocessen für alle thermodynamisch arbeitenden Körper dasselbe sein müsse, wenn die Temperaturen, zwischen denen  $\delta Q$  übergeht, und damit also auch deren Differenz  $\delta \vartheta$ , dieselben sind. Bei dieser Ueberlegung ist wesentlich, dafs der Kreislauf reversibel ist; dafs er also sowohl in dem bisher betrachteten Sinne durchlaufen werden kann, wobei Wärme von der höheren zur tieferen Temperatur übergeht und Arbeit gewonnen wird; oder aber auch entgegengesetzt (im Sinne  $\mathfrak{NDCB}\mathfrak{N}$  des Diagrammes), so dafs die thermodynamische Maschine Wärme aus dem kälteren Reservoir entnimmt und in das wärmere hineinfüllt, wobei Arbeit aufgewendet werden mufs. Angenommen, es gäbe zwei Körper, für welche bei gegebenem  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_0$  der Reservoirs das Verhältnifs zwischen der erzeugten Arbeit  $\delta A$  und der durch das Temperaturintervall herabsinkenden Wärmemenge  $\delta Q$  ein verschiedenes wäre. CARNOT zeigte, dafs diese Annahme in zweierlei Weise die Möglichkeit von unannehmbaren Vorgängen eröffnet hätte. Einmal konnte er  $\delta Q$  für beide Körper gleich machen (durch passende Wahl der beiden Curven  $Q = \text{const.}$  in seinem Diagramm Figur 28), so dafs es also möglich war, mit derselben Wärmemenge durch die beiden Körper verschiedene Arbeit zu erzeugen. Dann konnte man denjenigen, welcher mehr Arbeit hervorbrachte, gebrauchen, um Arbeit zu gewinnen durch den im bisherigen Sinne verlaufenen Kreisprocefs; und einen Theil dieser Arbeit benutzen, um mit dem anderen Körper die Wärmemenge  $\delta Q$  wieder zurückzutreiben in das Reservoir von höherer Temperatur, vermittelt des rückwärts durchlaufenden Processes. Die Wärmemenge wäre dann nur hin- und hergewandert; beide Körper hätten dann nach den Kreisprocessen denselben Zustand wieder wie zuvor, und dabei wäre trotzdem, aus nichts, Arbeit erzeugt worden. Andererseits dachte sich CARNOT die mit den beiden thermodynamischen Körpern geleisteten Arbeitswerthe gleichgemacht, aber den Wärmeübergang verschieden. Dann könnte man für den vorwärts gehenden Procefs denjenigen der beiden Körper gebrauchen, der die Arbeit mit weniger Wärmeübergang erzeugt, und könnte nachher diese Arbeit benutzen, um eine gröfsere Wärmemenge zurückzutreiben in das heifssere Reservoir mit Hülfe des anderen Körpers. Dann resultirte ohne Arbeitsaufwand und ohne sonstige Veränderung eine vermehrte Aufspeicherung von Wärme in dem Reservoir von höherer Temperatur, was allem widersprochen hätte, was die Untersuchungen der Wärmeleitung und Strahlung gelehrt hatten.

CARNOT schloß deshalb, daß die gleiche Wärmemenge, welche in reversiblen Processen das gleiche Temperaturintervall zurücklegt, immer nur dieselbe Arbeit leisten könne, einerlei welcher Körper sie bei der höheren Temperatur aufnimmt und bei der niederen wieder abgibt. Das Verhältniß  $\delta A/\delta Q$  konnte also nur noch abhängig sein von den beiden Endtemperaturen  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_0$  und mußte, wenn diese nahe gleich warm, zunächst proportional sein ihrer Differenz  $\vartheta_1 - \vartheta_0 = \delta \vartheta$ ; der hinzukommende Proportionalitätsfactor  $F$  der Gleichung (37) mußte eine für alle Naturkörper gleiche Function der Temperatur  $\vartheta$  schlechtweg (welche ja sehr nahe gleich  $\vartheta_1$  oder  $\vartheta_0$  ist) sein. CARNOT untersuchte dann eine Reihe von schon damals empirisch gewonnenen Daten für verschiedene Gase und Dämpfe auf die Folgerungen hin, welche er aus seiner Theorie zog, und fand, daß ein gutes Theil derselben mit den That-sachen übereinstimmte, besonders in solchen Fällen, bei welchen nur kleine Temperaturänderungen vorkamen. In anderen Fällen aber, namentlich wenn erhebliche Temperaturintervalle in Betracht kamen, fanden sich Widersprüche, weil sich dann stärker geltend macht, daß die Wärmemenge  $\delta Q$  nicht unverändert an Quantität übergeht, wie CARNOT annahm, sondern ein Theil verschwindet, welcher äquivalent ist der gewonnenen Arbeit. Mit dieser Thatsache mußten die neueren Theorien rechnen; CLAUDIUS veränderte zuerst in dieser Beziehung den Satz von CARNOT; gleichzeitig oder unmittelbar hinterher und im Wesentlichen unabhängig von CLAUDIUS stellte auch WILLIAM THOMSON dieselbe Untersuchung an und kam zu genau denselben Resultaten wie CLAUDIUS.

Wir müssen den Betrachtungen unsere Gleichung (36) zu Grunde legen, nicht wie CARNOT eine solche von der Form der mit (37) bezeichneten. Statt des  $\delta S$  führen wir in dieselbe ebenfalls die Wärmemenge ein vermöge der Gleichung (31); müssen aber wohl unterscheiden zwischen der Wärmemenge, welche der arbeitende Körper bei der Temperatur  $\vartheta_1$  aufnimmt,  $\delta Q_1$ , und derjenigen, welche er bei der Temperatur  $\vartheta_0$  wieder abgibt; da bei dem Kreisproceß Wärme in Arbeit verwandelt wird, ist der absolute Werth  $\delta Q_0$  der an  $R_0$  abgegebenen Wärmemenge kleiner als der von  $\delta Q_1$ . Es ist dann:

$$h \cdot \delta Q_1 = \delta S \quad (38)$$

und hier ist in dem integrierenden Factor  $h$ , welcher im Allgemeinen, wie wir sahen, eine Function der Variablen ist, welche den Zustand

definiren, die Temperatur =  $\vartheta_1$  zu setzen, oder im Grenzfall, wenn  $\vartheta_0$  sehr nahe gleich  $\vartheta_1$ , einfach gleich  $\vartheta$  schlechtweg. Dies eingeführt in (36) können wir diese Gleichung schreiben:

$$\frac{\delta A}{\delta Q_1} = \left( \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\partial v}{\partial S} - \frac{\partial p}{\partial S} \cdot \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right) \cdot h \cdot \delta \vartheta \quad (39)$$

Die Klammer auf der rechten Seite wurde von uns abgeleitet, indem  $S$  und  $\vartheta$  als die unabhängigen Variablen gebraucht wurden, so daß sie also ebenfalls Function von diesen ist. Es kommt aber nur darauf an, daß sie damit eine Function des Zustandes ist, was ebenso auch von  $h$  gilt. Es ist also der ganze Factor, welcher mit  $\delta \vartheta$  multiplicirt auftritt, allgemein genommen eine Größe, welche vom gegenwärtigen Zustand des Körpers abhängt, ganz so wie der Factor  $F$  in CARNOT'S Gleichung (37). Man kann sich ihn gegeben denken durch die Werthe von  $S$  und  $\vartheta$ , ebenso gut aber auch durch diejenigen zweier anderer, beliebig gewählter unabhängiger Variablen, die zur Bestimmung des Zustandes brauchbar sind, z. B. von Volumen und Temperatur. Wenn wir etwa unsere Darstellungen in dieser Weise ändern wollten, so würden wir mit dem ganzen Factor von  $\delta \vartheta$  eine Umformung vornehmen können in eine Function von  $v$  und  $\vartheta$ , wodurch die vorläufig für uns physikalisch noch nicht anschauliche Variable  $S$  vermieden würde. Das könnten wir uns auf Wunsch jederzeit ausgeführt denken.

Was das auf der linken Seite von (39) stehende Verhältniß  $\delta A/\delta Q_1$  betrifft, so hat es dieselbe Bedeutung wie CARNOT'S  $\delta A/\delta Q$ , wenn wir  $\delta Q = \delta Q_1$  setzen, also als diejenige Wärmemenge definiren, welche dem arbeitenden Körper bei höherer Temperatur zugeführt wird; wenn wir dagegen CARNOT nicht darin folgen, daß er auch  $\delta Q_1 = \delta Q_0$  annahm. Diejenige Wärmemenge,  $\delta Q_1 - \delta Q_0$ , welche als solche verschwindet, ist der erzeugten Arbeit äquivalent, so daß also zu setzen ist:

$$\delta A = J \cdot (\delta Q_1 - \delta Q_0) \quad (40)$$

Wir können also schließlic für die Gleichung (39) schreiben, indem wir an Stelle der calorisch gemessenen Wärmemenge  $\delta Q_1$  durch Multiplication mit der JOULE'Schen Zahl die mechanischen Aequivalente einführen:

$$\frac{\delta A}{J \cdot \delta Q_1} = \frac{\delta Q_1 - \delta Q_0}{\delta Q_1} = F(S, \vartheta) \cdot \delta \vartheta \quad (41)$$

wo die Zustandsfunction:

$$F(S, \vartheta) = \frac{h}{J} \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\partial v}{\partial S} - \frac{\partial p}{\partial S} \cdot \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right)$$

Die Gleichung (41) sagt also aus: Bei einem reversiblen Kreisproceß zwischen nur wenig differenten Extremtemperaturen ist das Verhältniß von erzeugter äußerer Arbeit zu der dem arbeitenden Körper bei der höheren Temperatur zugeführten Wärmemenge, oder, was dasselbe ist, es ist der in Arbeit verwandelte Bruchtheil dieser Wärmemenge gleich dem Temperaturintervall  $\delta \vartheta$  des Wärmeüberganges multiplicirt mit einer Zustandsfunction. Zugleich ist nach den auf Seite 202 bis 204 auseinander gesetzten Ueberlegungen CARNOT'S dieses Verhältniß bei der Umkehrbarkeit aller Veränderungen das Größtmögliche, entsprechend der Maximalarbeit, welche bei der Ueberführung einer Wärmemenge zwischen gegebenen Temperaturgrenzen überhaupt geleistet werden kann.

Auch nach diesen Veränderungen gegenüber CARNOT'S Auffassung wird immer noch bestehen bleiben, daß man zu unannehmbaren Consequenzen kommt, wenn man annimmt, der Factor  $F$  sei für verschiedene, als Ueberträger der Wärme dienende Naturkörper verschieden. Zwar werden wir jetzt jedesmal äquivalente Wärme verbrauchen, wenn wir Arbeit gewinnen wollen, so daß wir nicht mehr zu einer Durchbrechung des Gesetzes von der Constanz der Energie geführt würden. Aber wir kommen zu anderen Widersprüchen mit der Erfahrung durch die Annahme, daß verschiedene thermodynamische Maschinen, mit verschiedenen Naturkörpern arbeitend, verschiedene Werthe des  $\delta A / \delta Q_1$  ergäben bei denselben Grenztemperaturen  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_0$ . Bei Anwendung zweier solcher Maschinen würden wir mit der einen den Kreisproceß in der gewöhnlichen Richtung durchlaufen, in der zweiten ihn aber umkehren, so daß Arbeit durch diese in Wärme verwandelt wird. Geben wir nun zuerst den beiden entgegengesetzten Kreisproceß eine solche Ausdehnung, daß die durch die erste Maschine dem Reservoir von der Temperatur  $\vartheta_1$  entzogene Wärmemenge  $\delta Q_1$  durch die zweite demselben gerade wieder zugeführt wird; nehmen aber an, daß bei dem ersten Kreisproceß mehr Arbeit aus Wärme erzeugt wird, als beim zweiten Proceß in Wärme zurück verwandelt wird. Da nun bei letzterem trotzdem an das wärmere Reservoir wieder dieselbe Wärmemenge  $\delta Q_1$  abgeliefert werden soll, muß der Minderwerth der von der zweiten Maschine aus Arbeit zurück verwandelten Wärme auf die Weise ersetzt werden, daß sie dem

kälteren Reservoir mehr Wärme entnimmt, als ihm durch die erste Maschine zugeführt worden war. Es bleibt dann außerdem noch ein Ueberschufs an Arbeit übrig. Nach Beendigung beider Kreisprocesse ist der Zustand aller Körper wieder der ursprüngliche; alles ist unverändert bis auf das Resultat, daß eine gewisse Wärmemenge dem kälteren Reservoir entnommen und in äußere Arbeit verwandelt wurde. Lasse ich die Doppelmaschine diese Combination zweier Processe wiederholt durchlaufen, so würde ohne Eintreten irgend einer anderen Veränderung unbegrenzt der Wärmeinhalt des kälteren Körpers in äußere Arbeit verwandelt und der kältere Körper noch weiter abgekühlt werden können. Das wäre ein Widerspruch gegen die Erfahrung, daß Wärme nur bei solchen Processen in Arbeit verwandelt wird, bei welchen sie Körpern von höherer Temperatur entstammt und bei welchen der unverwandelte Rest von einer höheren zu einer niederen Temperatur herabsinkt.

Andererseits kommen wir zu denselben unzulässigen Folgerungen wie CARNOT, wenn wir für beide Maschinen die (absoluten Werthe der) Arbeit gleich machen und annehmen würden, daß die erste dem wärmeren Reservoir weniger Wärme entzöge, als die zweite beim umgekehrten Proceß ihm zuführt. Die Arbeit, welche durch die erste gewonnen wäre, würde dann gerade verbraucht werden, um die andere zu treiben, und es würde am Schluß der beiden entgegengesetzten Kreisprocesse ohne Verbrauch von Arbeit, und nachdem sonst Alles wieder in den ursprünglichen Zustand zurückgekehrt wäre, Wärme angehäuft sein in dem Reservoir von der höheren Temperatur. Durch Wiederholung des combinirten Processes würde man auf die Folgerung kommen, daß man im Stande sei, unter Benutzung verschiedener Naturkörper thermodynamische Doppelmaschinen herzustellen, welche im Stande wären ohne Weiteres Wärme aus kälteren Körpern herauszunehmen und unbegrenzt zu concentriren in solchen von höherer Temperatur. Das wäre eine Folgerung, welche Allem, was wir sonst von der Natur der Wärme wissen, widersprechen würde, dem in allen anderen Fällen sich bestätigenden Naturgesetz, daß Wärme von selbst stets nur vom heißeren zum kühleren Körper übergeht, welches namentlich bei den Sätzen der Strahlung eine so auffällige Reihe feiner Bestätigungen gefunden hat. Es erschien sehr unwahrscheinlich, daß ein solches allgemeines Naturgesetz in diesem Falle nicht zutreffen solle, und die neuere mechanische Wärmetheorie ist, wenn man will, eigentlich die Entwicklung der Hypothese, daß ausnahmslos Wärme

nicht übergeht aus einem kälteren in einen wärmeren Körper, ohne dafs gleichzeitig eine andere Veränderung eintritt.

Um nicht in diese Widersprüche mit der Erfahrung zu verfallen, mufs daher, analog wie von CARNOT, angenommen werden, dafs der in Arbeit verwandelte Bruchtheil der bei der höheren Temperatur aufgenommenen Wärmemenge  $\delta Q_1$  unabhängig ist von der Natur des arbeitenden Körpers. Es folgt daher in derselben Weise, wie auf Seite 213, dafs der Factor  $F(S, \vartheta)$  in Gleichung (41) nichts enthalten kann, was von der speciellen Natur des arbeitenden Körpers abhängt. Nun hängt aber  $S$  von dieser ab, wie z. B. sein Werth nach (30) für die Gase zeigt. Also kann  $F(S, \vartheta)$  nur noch eine Function der Temperatur sein, und zwar für alle Naturkörper dieselbe.

Diese Aenderung der Folgerungen von CARNOT, wie sie erforderlich war durch die Erkenntnifs, dafs die Wärme nicht als Substanz, sondern als Arbeitsäquivalent zu betrachten ist, hat CLAUSIUS zuerst angebracht, wie schon angeführt. Er betonte namentlich die Unmöglichkeit, dafs Wärme „von selbst“ aus dem kälteren in den wärmeren Körper übergehen könne; WILLIAM THOMSON hat fast gleichzeitig die andere Schwierigkeit hervorgehoben, dafs ein bei verschiedenen Naturkörpern ungleiches Verhältnifs von Arbeit und aufgenommener Wärme hinführen würde auf die Folgerung, dafs wir ohne Weiteres einen Theil des Wärmehaltes der kältesten Körper unserer Umgebung überführen könnten in Arbeit.

### § 53. Analytische Formulirung des zweiten Hauptsatzes.

Für den Factor  $F$  von  $\delta \vartheta$  in der Gleichung (41) läfst sich nun sogleich noch ein anderer Ausdruck angeben.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Statt der im Texte ausgeführten Ableitung liesse sich auch die folgende geben. Der Werth von  $F$  in (41) kann für Gase berechnet werden. Für solche ist nach (30) und (11):

$$S = \gamma \cdot \log \vartheta + \frac{R}{J} \cdot \log v$$

oder:

$$\log v = \frac{J}{R} \cdot S - \gamma \frac{J}{R} \cdot \log \vartheta$$

woraus:

$$\frac{\partial v}{\partial S} = \frac{J \cdot v}{R}; \quad \frac{\partial v}{\partial \vartheta} = -\frac{J \cdot \gamma \cdot v}{R \cdot \vartheta}$$

Ferner ist in  $p = \frac{R \vartheta}{v}$  ebenfalls  $v$  als Function von  $S$  und  $\vartheta$  aufzufassen und demnach zu bilden:

Die Anwendung von (31) auf die beiden Stücke der Isothermen  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_0$  zwischen denselben Adiabaten  $S_1$  und  $S_0$  liefert:

$$h_1 \delta Q_1 = \delta S \quad \text{und} \quad h_0 \delta Q_0 = \delta S \quad (42)$$

$$\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = \frac{R}{v} - \frac{R\vartheta}{v^2} \cdot \frac{\partial v}{\partial \vartheta} = \frac{R}{v} + \frac{J \cdot \gamma}{v}$$

$$\frac{\partial p}{\partial S} = -\frac{R\vartheta}{v^2} \cdot \frac{\partial v}{\partial S} = -\frac{J \cdot \vartheta}{v}$$

Die in  $F$  vorkommende Functionaldeterminante wird:

$$\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\partial v}{\partial S} - \frac{\partial p}{\partial S} \cdot \frac{\partial v}{\partial \vartheta} = J + \frac{J^2 \cdot \gamma}{R} - \frac{J^2 \cdot \gamma}{R} = J$$

und also  $F(S, \vartheta) = h$

Nun ist für Gase nach (32)  $h = 1/\vartheta$  und da  $F$  nach den durch CLAUSIUS berichtigten Ueberlegungen CARNOT's für alle Naturkörper dieselbe Temperaturfunction sein muß, ist also allgemein:

$$F(S, \vartheta) = h = 1/\vartheta$$

In analytischer Beziehung ist diese Schlussfolge noch insofern zu beschränkt, als ja  $1/\vartheta$  nur ein specieller integrierender Factor nach (32) ist, und  $S$  nach (30) nur die speciell zu ihm gehörige Entropiefunction. Führen wir die den Gleichungen (33) und (34) entsprechenden Bezeichnungen für diese Specialwerthe ein, so ist also:

$$h' = 1/\vartheta$$

$$S' = \gamma \cdot \log \vartheta + \frac{R}{J} \cdot \log v$$

und die allgemeinen Werthe sind:

$$h = h' \cdot f(S')$$

$$S = \int f(S') \cdot dS'$$

oder:

$$dS = f(S') \cdot dS' = f(S') \cdot \left\{ \gamma \frac{\partial \vartheta}{\partial S'} + \frac{R}{J} \cdot \frac{dv}{v} \right\}$$

Hieraus folgt für  $\vartheta = \text{const.}$  bzw. für  $S = \text{const.}$ :

$$\frac{\partial v}{\partial S} = \frac{J \cdot v}{R \cdot f(S')} \quad \frac{\partial v}{\partial \vartheta} = -\frac{J \cdot \gamma}{R} \cdot \frac{v}{\vartheta}$$

und analog der speciellen Herleitung:

$$\frac{\partial p}{\partial \vartheta} = \frac{R}{v} + \frac{J \cdot \gamma}{v} \quad \frac{\partial p}{\partial S} = -\frac{J \cdot \vartheta}{v \cdot f(S')}$$

Die Functionaldeterminante allgemeiner:

$$\frac{J}{f(S')} + \frac{J^2 \cdot \gamma}{R \cdot f(S')} - \frac{J^2 \cdot \gamma}{R \cdot f(S')} = \frac{J}{f(S')}$$

Dies und der allgemeinere Werth von  $h$  in  $F$  eingesetzt giebt:

$$F = \frac{h' \cdot f(S')}{J} \cdot \frac{J}{f(S')} = h'$$

und da für Gase  $h' = 1/\vartheta$ , gilt wieder allgemeiner  $F = 1/\vartheta$ .

Man kann hierauf mit den Ueberlegungen vor Gleichung (47) fortfahren.

A. d. H.

wo  $h_1$  der Werth von  $h$  für  $\vartheta = \vartheta_1$  und  $h_0$  für  $\vartheta = \vartheta_0$  ist. Daraus folgt:

$$\delta Q_1 - \delta Q_0 = \left( \frac{1}{h_1} - \frac{1}{h_0} \right) \cdot \delta S$$

Wegen der Kleinheit der Differenz  $\vartheta_1 - \vartheta_0 = \delta \vartheta$  ist:

$$\frac{1}{h_1} - \frac{1}{h_0} = \frac{\partial \frac{1}{h}}{\partial \vartheta} \cdot \delta \vartheta$$

mithin:

$$\delta Q_1 - \delta Q_0 = \frac{\partial \frac{1}{h}}{\partial \vartheta} \cdot \delta \vartheta \cdot \delta S$$

Dividirt man durch  $\delta Q_1 = \frac{1}{h_1} \cdot \delta S$ , so kann man den Index bei diesem  $h$  weglassen, da es sich bei ihm nicht mehr um Differenzen von Werthen für  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_0$  handelt, und findet:

$$\frac{\delta Q_1 - \delta Q_0}{\delta Q_1} = h \cdot \frac{\partial \frac{1}{h}}{\partial \vartheta} \cdot \delta \vartheta \quad (43)$$

Mit (41) verglichen ergibt sich:

$$h \cdot \frac{\delta \frac{1}{h}}{\partial \vartheta} = F \quad (44)$$

und von diesem  $F$  ist erwiesen, daß es nur Function der Temperatur und für alle Körper dieselbe ist. Als andere Zustandsvariable behalten wir  $S$  bei. Vorstehende Gleichung kann zunächst in der Form geschrieben werden:

$$\frac{\partial h}{\partial \vartheta} = -h \cdot F(\vartheta) \quad (45)$$

welche als homogene, lineare, partielle Differentialgleichung erster Ordnung zum allgemeinen Integral hat:

$$h = \varphi(S) \cdot f(\vartheta) \quad (46)$$

wo:

$$f(\vartheta) = e^{-\int F(\vartheta) \cdot d\vartheta}$$

ebenfalls für alle Körper dieselbe Function der Temperatur, und  $\varphi(S)$  eine vollkommen willkürliche Function von  $S$  ist. Nun wissen wir bereits aus Gleichung (32), daß bei Gasen  $h = 1/\vartheta$  ein in-

tegrirender Factor von  $dQ$  ist, und zwar, wie man sieht, ein solcher, für den in (46)  $\varphi(S) = 1$  genommen ist. Also ist bei Gasen und mithin auch bei allen anderen Körpern:

$$f(\vartheta) = \frac{1}{\vartheta}$$

und allgemein:

$$h = \frac{1}{\vartheta} \cdot \varphi(S)$$

Dies ist ganz dieselbe Form, wie sie auf Seite 209 gefunden wurde für den allgemeinen integrierenden Factor  $h$ , wenn ein specieller  $h'$  bekannt war. Ein solcher ist also  $1/\vartheta$ , den wir erhalten, wenn wir das willkürliche  $\varphi(S)$  gleich 1 setzen. Damit haben wir dann zugleich einen integrierenden Factor, der von der speciellen Beschaffenheit des betrachteten Körpers unabhängig ist, was ja für  $S$  und mithin auch für  $\varphi(S)$  im Allgemeinen nicht der Fall ist. Setzen wir daher:

$$h = \frac{1}{\vartheta} \tag{47}$$

so ist dieses  $h$  für alle Naturkörper integrierender Factor von  $dQ$  bei reversiblen Processen, so dafs:

$$\frac{dQ}{\vartheta} = dS \tag{48}$$

ein vollständiges Differential wird. Dies ist eine der verschiedenen von CLAUDIUS gefundenen Formen des analytischen Ausdrucks für den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie.

Die Schlussfolgerungen, an deren Ziel wir mit der Gleichung (48) gelangt sind, lassen sich auch umkehren. Gesetzt, wir hätten anderweitig erkannt, dafs  $\vartheta$  integrierender Nenner von  $dQ$  ist für alle Naturkörper bei reversiblen Wärmeaustausch, so folgt aus (47) und (44), dafs auch  $F = 1/\vartheta$  wird. Wegen der Rolle, die  $F$  in (41) spielt, folgt dann für das Verhältniß der Wärmemenge, die zwischen zwei bestimmten Temperaturgrenzen reversibel übergeht, zu der aus ihr gewinnbaren Arbeit, dafs dieses Verhältniß unabhängig ist von der Beschaffenheit der Körper, die wir als Ueberträger benutzen. Daraus würde dann weiter folgen, dafs wir nicht, ohne gleichzeitig Arbeit aufzuwenden, Wärme aus einem kühleren in einen wärmeren Körper überführen können; und andererseits auch, dafs wir keine Arbeit gewinnen können auf Kosten der Wärme, die in den kühleren

Körpern unserer Umgebung enthalten ist; vielmehr nur durch Verwendung eines Theiles derjenigen Wärme, die in wärmeren Körpern steckt, indem wir sie reversibel in kühlere übergehen lassen.

---

Wie der erste Hauptsatz ist auch der zweite ein durch Induction gefundener Satz, und zwar ein Satz, der in seiner ursprünglichen Form von CARNOT gefunden wurde durch Inductionen, die sich zum Theil auf falsch beurtheilte Fälle beziehen. Das ist ja aber von vornherein kein Beweis gegen die mögliche Richtigkeit der Induction, und wir sahen, daß ein wesentlicher Theil auch bei richtiger Auffassung seine Gültigkeit behält. Es giebt eine ganze Reihe höchst merkwürdiger Beispiele aus der Geschichte der Physik, wo es sich ganz ähnlich verhält. Die Möglichkeit achromatischer Fernrohre ist auch nur entdeckt worden durch eine solche Induction, welche sich auf falsche Prämissen gegründet hat, indem NEWTON eine bestimmte Beziehung zwischen Dispersion und Brechungsverhältniß aufgestellt hatte, die er empirisch gefunden zu haben glaubte. Aus diesem seinem Satze, daß nämlich die Dispersion für alle Körper der Brechung proportional sein sollte, hatte er geschlossen, daß es keine achromatischen Fernrohre geben könne. EULER sagte, das Auge ist ein achromatisches Instrument, folglich kann NEWTON's Regel nicht richtig sein, und er kam zur Erfindung der achromatischen Fernrohre. Obwohl EULER's Voraussetzung, daß das Auge achromatisch sei, ebenso falsch ist, wie die ursprüngliche Voraussetzung von NEWTON, ist doch in diesem Falle trotz zweier falscher Prämissen ein richtiger Schluß hervorgegangen. Wir dürfen also auch beim zweiten Hauptsatz uns nicht daran stoßen, daß CARNOT, der zuerst auf den Weg dieser Schlüsse gekommen ist und zuerst die eigenthümliche Beschränkung in der Verwendbarkeit der Wärme aufgefaßt hat, von der falschen materiellen Theorie der Wärme ausging. Die CARNOT'schen Schlüsse sind nicht deshalb, weil er von einer falschen Prämisse ausgegangen ist, gänzlich falsch. In der That haben sich die Folgerungen aus dieser Unfähigkeit der Wärme, ohne fremde Hülfe zurück zu gehen in die heißen Körper, welche durch die Wärmeleitungs- und Strahlungserscheinungen schon außerordentlich breite, bestätigende Beispiele erhalten haben, sich auch in Bezug auf die mechanische Wärmetheorie bisher so vollständig bestätigt, daß wir kaum daran zweifeln können, daß wir es wirklich mit einem fundamentalen Naturgesetze, was das Wesen der Wärme betrifft, zu thun haben.

---

Drittes Kapitel.

Anwendungen des zweiten Hauptsatzes.

§ 54. Schlüsse, die specifischen Wärmen beliebiger Körper und die adiabatischen Prozesse betreffend. Allgemeinere Form der Gleichungen.

Wir wollen nun zeigen, wie wir den zweiten Hauptsatz verwerthen können zu Schlüssen in Bezug auf Größen, die eine einfache physikalische Bedeutung haben. Zunächst betrachten wir wieder Systeme, die äussere Arbeit nur leisten gegen einen Oberflächendruck  $p$ , der überall denselben Werth hat. Der erste Hauptsatz liefert für solche die Gleichung (3):

$$JdQ = \frac{\partial U}{\partial \vartheta} \cdot d\vartheta + \left( \frac{\partial U}{\partial v} + p \right) \cdot dv \quad (3)$$

wo  $\vartheta$  und  $v$  als die Urvariablen gewählt waren. Hierzu kommt jetzt das durch die Gleichung (48) ausgedrückte Resultat, wo  $S$  als Function ebenfalls von  $\vartheta$  und  $v$  betrachtet werden soll.

$$\frac{dQ}{\vartheta} = \frac{\partial S}{\partial \vartheta} \cdot d\vartheta + \frac{\partial S}{\partial v} \cdot dv \quad (49)$$

Die Elimination von  $dQ$  aus (3) und (49) giebt:

$$\frac{1}{\vartheta} \cdot \frac{\partial U}{\partial \vartheta} \cdot d\vartheta + \frac{1}{\vartheta} \cdot \left( \frac{\partial U}{\partial v} + p \right) \cdot dv = J \cdot \frac{\partial S}{\partial \vartheta} \cdot d\vartheta + J \frac{\partial S}{\partial v} \cdot dv$$

Da diese Gleichung erfüllt sein muß für alle Verhältnisse von  $d\vartheta : dv$ , müssen deren Factoren einzeln genommen einander gleich sein, also:

$$\frac{1}{\vartheta} \cdot \frac{\partial U}{\partial \vartheta} = J \cdot \frac{\partial S}{\partial \vartheta}$$

und:

$$\frac{1}{\vartheta} \cdot \left( \frac{\partial U}{\partial v} + p \right) = J \cdot \frac{\partial S}{\partial v}$$

Indem wir die erste dieser Gleichungen nach  $v$ , die zweite nach  $\vartheta$  differenziren und dann subtrahiren, können wir  $S$  eliminiren; es resultirt:

$$\frac{\partial U}{\partial v} + p = \vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta}$$

Schon aus dem ersten Hauptsatz hatten wir einen anderen Werth für  $\partial U/\partial v$  gewonnen, nämlich aus Gleichung (5):

$$\frac{\partial U}{\partial v} + p = -J \cdot (c - \gamma) \cdot \frac{\frac{\partial p}{\partial v}}{\frac{\partial p}{\partial \vartheta}}$$

Die Gleichsetzung beider Werthe ergibt:

$$-J \cdot (c - \gamma) \frac{\partial p}{\partial v} = \vartheta \cdot \left( \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)^2 \quad (50)$$

Dies ist eine allgemeine Bestimmung, welche, soweit das CARNOT'sche Gesetz gilt, für alle Naturkörper gleicher Weise zutreffen muß. Sie kommt noch hinzu zu der aus dem ersten Hauptsatze folgenden ganz allgemeinen Differentialgleichung (6) für  $c$ ,  $\gamma$  und  $p$  als Functionen von  $v$  und  $\vartheta$ , während aber letztere sich nur auf die Differentialquotienten von  $c$  und  $\gamma$  bezog, giebt (50) eine Folgerung für diese Functionen selbst. Uebrigens läßt sich an Stelle der alten Gleichung (6):

$$J \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial v} = -\frac{\partial p}{\partial \vartheta} - J \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left[ (c - \gamma) \cdot \frac{\frac{\partial p}{\partial v}}{\frac{\partial p}{\partial \vartheta}} \right] \quad (6)$$

jetzt eine andere, einfachere setzen, welche aus Combination von ihr mit (50) abgeleitet werden kann. Setzt man in (6) für die eckige Klammer auf der rechten Seite den aus (50) folgenden Werth, so kommt:

$$J \frac{\partial \gamma}{\partial v} = -\frac{\partial p}{\partial \vartheta} + \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left[ \vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right]$$

oder:

$$J \frac{\partial \gamma}{\partial v} = \vartheta \frac{\partial^2 p}{\partial \vartheta^2} \quad (51)^1$$

<sup>1)</sup> Diese Gleichung erhalten wir direct, wenn wir die auf voriger Seite aus dem zweiten Hauptsatz abgeleitete:

$$\frac{\partial U}{\partial v} + p = \vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta}$$

combiniren mit der aus dem ersten Hauptsatz folgenden (4):

$$\frac{\partial U}{\partial \vartheta} = J \cdot \gamma$$

Differenziren wir jene nach  $\vartheta$ , diese nach  $v$ , und subtrahiren, so erhalten wir ebenfalls (51). A. d. H.

Die Gleichung (51) besagt, daß  $\gamma$  mit steigendem Volumen zunimmt proportional der Zunahme von  $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$  mit der Temperatur. Bei solchen Körpern, bei welchen  $p$  eine lineare Function von  $\vartheta$ ,  $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$  also von  $\vartheta$  unabhängig ist, ändert sich  $\gamma$  mit  $v$  nicht. Dies trifft zu bei den idealen Gasen. Bei diesen wird ferner wegen  $p = \frac{R\vartheta}{v}$ :

$$\frac{\partial p}{\partial v} = -\frac{R\vartheta}{v^2} \quad \text{und} \quad \frac{\partial p}{\partial \vartheta} = \frac{R}{v}$$

und diese Werthe in (50) eingesetzt giebt:

$$J.(c - \gamma) = R$$

die uns bekannte Gleichung (11). Für vollkommene Gase giebt der zweite Hauptsatz also dieselbe Folgerung wie der erste in Verbindung mit dem experimentellen Resultate  $\frac{\partial U}{\partial v} = 0$ . Es war vor auszusehen, daß der zweite Hauptsatz für sie nichts Neues liefern würde, da ja der allgemeine Werth des integrierenden Factors  $h$  aus dem speciellen, für Gase bekannten im vorigen Paragraphen ermittelt wurde.

Von Wichtigkeit ist nun auch, daß die Voraussetzung  $\frac{\partial U}{\partial v} = 0$  in Verbindung mit den beiden der Gleichung (50) vorausgehenden Gleichungen, welche die beiden Hauptsätze zum Ausdruck bringen, nothwendig zur Zustandsgleichung eines vollkommenen Gases führt, so daß also für alle anderen Körper  $\partial U/\partial v \geq 0$  sein muß. Von jenen beiden Ausdrücken wird nämlich für  $\frac{\partial U}{\partial v} = 0$  der eine:

$$p = \vartheta \frac{\partial p}{\partial \vartheta}$$

woraus durch Integration folgt:

$$p = \vartheta \cdot \varphi(v) \tag{52}$$

wo  $\varphi(v)$  eine Function nur von  $v$  ist. Der andere jener Ausdrücke wird:

$$p \frac{\partial p}{\partial \vartheta} = -J.(c - \gamma) \cdot \frac{\partial p}{\partial v}$$

und durch Einsetzen von (52) folgt:

$$[\varphi(v)]^2 = -J.(c - \gamma) \cdot \varphi'(v)$$

Die Integration ergibt:

$$\frac{1}{\varphi(v)} = \frac{v}{J \cdot (c - \gamma)} + \text{Const.}$$

Führen wir eine andere Constante  $b$  ein, indem wir setzen:

$$\text{Const.} = - \frac{b}{J \cdot (c - \gamma)}$$

so wird aus (52) nunmehr:

$$p \cdot (v - b) = J \cdot (c - \gamma) \cdot \vartheta \quad (53)$$

Für  $p = \infty$  folgt hieraus bei endlicher Temperatur  $v = b$ ; für ideale Gase nimmt man bei  $p = \infty$  aber  $v = 0$  an; dann folgt  $b = 0$  und wir haben in der That das vereinigte MARIOTTE-GAY = LUSSAC'sche Gesetz.

Für die übrigen Naturkörper giebt (50) keine gleich einfache Beziehung zwischen den beiden specifischen Wärmen wie für die Gase. Allgemein ist  $\partial p / \partial v$  stets negativ<sup>1)</sup>, da mit wachsendem Druck das Volumen abnimmt. Ferner ist die rechte Seite von (50) wesentlich positiv, so daß daraus folgt, daß auch die Größe  $(c - \gamma)$ , der Unterschied: specifische Wärme bei constantem Druck vermindert um diejenige bei constantem Volumen, für alle Körper nothwendig positiv sein muß.

Zur numerischen Berechnung formt man zweckmäÙig (50) so um, daß  $v$  als Function von  $p$  und  $\vartheta$  aufgefaßt wird.<sup>2)</sup> Geschieht dies, dann wird:

<sup>1)</sup> Dies gilt für stabile Zustände. Für labile (Sprengstoffe) kann positives  $d p$  auslösend eine Volumenvergrößerung bewirken. A. d. H.

<sup>2)</sup> Dieser Umformung ist zu Grunde zu legen die aus der Zustandsgleichung für den betreffenden Körper:

$$f(p, v, \vartheta) = 0$$

folgende Differentialgleichung:

$$\frac{\partial f}{\partial p} d p + \frac{\partial f}{\partial v} d v + \frac{\partial f}{\partial \vartheta} \cdot d \vartheta = 0$$

Aus ihr ergibt sich, wenn  $p$  wie in (50) als Function von  $v$  und  $\vartheta$  betrachtet wird:

$$\frac{\partial p}{\partial v} = - \frac{\partial f / \partial v}{\partial f / \partial p} \quad \text{und} \quad \frac{\partial p}{\partial \vartheta} = - \frac{\partial f / \partial \vartheta}{\partial f / \partial p}$$

Für die neu einzuführende Auffassung von  $v$  als Function von  $p$  und  $\vartheta$  wird:

$$\frac{\partial v}{\partial p} = - \frac{\partial f / \partial p}{\partial f / \partial v} \quad \text{und} \quad \frac{\partial v}{\partial \vartheta} = - \frac{\partial f / \partial \vartheta}{\partial f / \partial v}$$

$$- J \cdot (c - \gamma) \cdot \frac{\partial v}{\partial p} = \vartheta \cdot \left( \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right)^2 \quad (54)$$

$\partial v / \partial p$  ist gegeben durch die cubische Compressibilität,  $\partial v / \partial \vartheta$  durch den thermischen Ausdehnungscoefficienten. Sind beide experimentell bekannt, so kann also der Unterschied der beiden specifischen Wärmen für die betreffende Substanz berechnet werden; er wird sich im Allgemeinen als Function der Temperatur ergeben.<sup>1)</sup> Für diejenigen Körper, deren Volumen nicht in so starkem Maße veränderlich ist, wie bei den Gasen, ist man zwar nicht experimentell so weit gekommen, das man das Verhältniß der specifischen Wärmen mit Genauigkeit direct bestimmen könnte; selbst durch die Schallgeschwindigkeit ist es nur schwierig und unsicher möglich. Eine Prüfung der Formel (54) hat sich daher nur mit geringer Sicherheit bei flüssigen und festen Körpern ausführen lassen; indessen ist es immerhin von Wichtigkeit, daß man eine solche von anderen Voraussetzungen unabhängige Weise hat, eine Beziehung zwischen den beiden specifischen Wärmen aus dem zweiten Hauptsatze herauszulesen.

Aus Gleichung (54) folgt wieder wie aus (50), daß im Allgemeinen  $c > \gamma$  sein muß. Höchstens kann  $c = \gamma$  sein, wenn nämlich  $\frac{\partial v}{\partial \vartheta} = 0$  ist; das tritt ein, wenn das Volumen  $v$  für gewisse Temperaturen ein Maximum oder Minimum ist, wie bei Wasser für  $+ 4^{\circ} \text{C}$ , wo  $v$  als Function von  $\vartheta$  ein Minimum ist. In der That sind ja Aenderungen bei constantem Druck bei  $4^{\circ} \text{C}$  für Wasser zugleich solche bei constantem Volumen, so daß  $c$  identisch gleich  $\gamma$  wird.

Es sollen noch die adiabatischen Zustandsänderungen eines solchen Systems einer Betrachtung unterzogen werden. Gehen wir aus von der Gleichung (3):

$$J dQ = \frac{\partial U}{\partial \vartheta} d\vartheta + \left( \frac{\partial U}{\partial v} + p \right) dv$$

Hieraus ergibt sich, daß die in (50) vorkommenden Ableitungen  $\frac{\partial p}{\partial v}$  und  $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$  jetzt zu ersetzen sind durch:

$$1 / \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right) \quad \text{bzw. durch:} \quad - \left( \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right) / \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right) \quad \text{A. d. H.}$$

<sup>1)</sup> Siehe z. B. CLAUDIUS, Mech. Wärmetheorie 1876, Bd. I, p. 190 ff.

und führen, was für die folgenden Betrachtungen günstiger ist, auch hier  $\vartheta$  und  $p$  als unabhängige Variable ein, so ist zu setzen:

$$dv = \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \cdot d\vartheta + \frac{\partial v}{\partial p} \cdot dp$$

und es wird:

$$JdQ = \left\{ \frac{\partial U}{\partial \vartheta} + \left( \frac{\partial U}{\partial v} + p \right) \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right\} d\vartheta + \left( \frac{\partial U}{\partial v} + p \right) \frac{\partial v}{\partial p} dp$$

Wo aber für  $U$  noch die ältere Auffassung als Function von  $\vartheta$  und  $v$  geblieben und noch durch die neue zu ersetzen ist. Ebenso wie aus Gleichung (3) folgte, daß der Factor von  $d\vartheta$  gleich  $J \cdot \gamma$  war, so folgt hier, daß dieser Factor gleich  $J \cdot c$  ist, was auch aus den der Gleichung (50) vorhergehenden Ausdrücken ausgerechnet werden könnte. Ferner war nach dem letzten dieser Ausdrücke:

$$\frac{\partial U}{\partial v} + p = -J(c - \gamma) \frac{\frac{\partial p}{\partial v}}{\frac{\partial \vartheta}{\partial p}}$$

$\frac{\frac{\partial p}{\partial v}}{\frac{\partial \vartheta}{\partial p}}$  wird bei Einführung von  $\vartheta$  und  $p$  als unabhängige Variablen

gleich  $-\frac{1}{\frac{\partial v}{\partial \vartheta}}$ ; also wird:

$$\frac{\partial U}{\partial v} + p = J \frac{c - \gamma}{\frac{\partial v}{\partial \vartheta}}$$

und die den ersten Hauptsatz ausdrückende Gleichung:

$$dQ = c d\vartheta + (c - \gamma) \frac{\frac{\partial v}{\partial p}}{\frac{\partial \vartheta}{\partial p}} dp$$

Wollen wir nun adiabatische Zustandsänderungen betrachten, so ist  $dQ = 0$  zu setzen, und es ergibt sich eine Differentialgleichung für  $\vartheta$  als Function von  $p$ , welche charakteristisch ist für adiabatische Prozesse bei dem betreffenden Körper:

$$\frac{d\vartheta}{dp} = -\frac{c - \gamma}{c} \cdot \frac{\frac{\partial v}{\partial p}}{\frac{\partial v}{\partial \vartheta}} \quad (55)$$

Nun haben wir schon vorhin aus dem zweiten Hauptsatze schliessen können, daß  $(c - \gamma)$  stets positiv oder höchstens nur gleich Null sein kann; ebenso ist  $c$  selbstverständlich positiv. Dagegen ist  $\partial v / \partial p$  nothwendig negativ, wie schon vorhin benutzt. Die ganze rechte Seite der vorstehenden Gleichung hat also das Vorzeichen von  $\frac{\partial v}{\partial \vartheta}$  oder dasjenige der thermischen Volumenänderung. Im Allgemeinen nimmt nun das Volumen der Körper bei Erwärmung zu. Dann muß also auch  $d\vartheta/dp$  positiv sein, d. h. bei adiabatischer Druckvermehrung oder Compression tritt Erhitzung auf. Nimmt aber bei Erwärmung das Volumen der Substanz ab, wie für Wasser zwischen 0 und 4° C, so muß auch  $d\vartheta/dp$  negativ sein. Daraus folgt der wichtige Reciprocitätssatz: Wenn Körper beim Erwärmen sich dehnen, werden sie kühler bei Dehnung und umgekehrt.<sup>1)</sup>

Zunächst sollen nun die Gleichungen, in welchen die beiden Hauptsätze ihren Ausdruck finden, in etwas allgemeinerer Form abgeleitet werden, indem über die Wahl der zweiten Zustandsvariablen neben der Temperatur  $\vartheta$  noch keine Bestimmung getroffen werden soll; sie möge mit  $x$  bezeichnet werden. Aendern sich die Variablen um  $d\vartheta$  und  $dx$ , so muß dem betrachteten System eine Wärmemenge  $dQ$  zugeführt werden, deren Werth allgemein ausgedrückt werden kann in der Form:

$$dQ = \mathfrak{C} d\vartheta + \mathfrak{X} dx \quad (56)$$

wo  $\mathfrak{C}$  und  $\mathfrak{X}$  Functionen von  $\vartheta$  und  $x$  sind, deren physikalische Bedeutung meist einfach angebbar ist. Es braucht nur an die Gleichungen (3) (4) (5) erinnert zu werden. Der erste Hauptsatz sagt aus, daß bei äußerer Arbeitsleistung nur gegen den Druck  $p$ :

$$JdQ = dU + pdv = \left( \frac{\partial U}{\partial \vartheta} + p \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right) d\vartheta + \left( \frac{\partial U}{\partial x} + p \frac{\partial v}{\partial x} \right) dx \quad (57)$$

<sup>1)</sup> Die Gleichung (55) in der aus Combination mit (54) hervorgehenden Form:

$$\frac{d\vartheta}{dp} = \frac{\vartheta}{J \cdot c} \cdot \frac{\partial v}{\partial \vartheta}$$

ist durch Versuche von JOULE bestätigt worden. Siehe KIRCHHOFF, Theorie der Wärme, herausgegeben von PLANCK 1894, p. 81. Es ist von historischem Interesse, daß HELMHOLTZ in seiner Abh. über die Erhaltung der Kraft die damals noch ungenügend bewiesene Schlußfolgerung aus dem CARNOT'schen Princip, daß Wasser zwischen 0 und 4° C sich durch adiabatische Compression abkühlen müsse, für unwahrscheinlich hielt. Ges. Abh. Bd. I, p. 39. A. d. II.

Mithin ist:

$$\frac{\partial U}{\partial \vartheta} + p \frac{\partial v}{\partial \vartheta} = J \cdot \mathfrak{C} \quad (58a)$$

$$\frac{\partial U}{\partial x} + p \frac{\partial v}{\partial x} = J \cdot \mathfrak{X} \quad (58b)$$

Differentiation der ersten dieser Gleichungen nach  $x$ , der zweiten nach  $\vartheta$ , und Subtraction giebt:

$$\frac{\partial}{\partial x} \left( p \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right) - \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left( p \frac{\partial v}{\partial x} \right) = J \cdot \left( \frac{\partial \mathfrak{C}}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial \vartheta} \right)$$

oder:

$$\frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial \vartheta} - \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} = J \cdot \left( \frac{\partial \mathfrak{C}}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial \vartheta} \right) \quad (59)$$

Hierzu kommt nun der zweite Hauptsatz mit der Aussage, daß  $dQ/\vartheta$  ein vollständiges Differential  $= dS$  sei:

$$\frac{dQ}{\vartheta} = \frac{\partial S}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{\partial S}{\partial x} dx$$

Hieraus und aus (57) folgt:

$$\frac{1}{\vartheta} \left( \frac{\partial U}{\partial \vartheta} + p \frac{\partial v}{\partial \vartheta} \right) = J \cdot \frac{\partial S}{\partial \vartheta}$$

$$\frac{1}{\vartheta} \left( \frac{\partial U}{\partial x} + p \frac{\partial v}{\partial x} \right) = J \cdot \frac{\partial S}{\partial x}$$

und ebenso, wie aus (58a) und (58b) sich (59) ergab, wird jetzt:

$$\frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial \vartheta} - \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} = -\frac{1}{\vartheta} \cdot \left( \frac{\partial U}{\partial x} + p \frac{\partial v}{\partial x} \right)$$

oder bei Benutzung von (58b):

$$\frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial \vartheta} - \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} = -J \cdot \frac{\mathfrak{X}}{\vartheta} \quad (60)$$

Diese Gleichung ist sehr vielfältiger Anwendungen fähig.<sup>1)</sup> Aus (59) und (60) läßt sich dann noch combiniren:

$$\frac{\partial \mathfrak{C}}{\partial x} - \frac{\partial \mathfrak{X}}{\partial \vartheta} = -\frac{\mathfrak{X}}{\vartheta} \quad (60a)$$

<sup>1)</sup> Solche werden gemacht im folgenden Paragraphen, ferner in § 70 zur Ableitung der Gl. (60\*). Besonders erwähnt werde auch noch die Anwendung auf Dehnung eines Drahtes, wie bei KIRCHHOFF, Vorlesungen, herausgeg. von M. PLANCK, p. 82. A. d. H.

## § 55. Anwendung auf Aenderungen des Aggregatzustandes.

Von diesen Gleichungen sollen Anwendungen gemacht werden, die sich auf die Veränderung des Aggregatzustandes beziehen. Wir betrachten wiederum die Masseneinheit einer Substanz; aber ein Theil derselben befinde sich etwa in flüssigem Aggregatzustande, ein anderer im dampfförmigen. Wir wollen zusehen, ob wir den Bruchtheil der Masseneinheit, welcher sich im flüssigen Zustande befindet, als die Variable  $x$  wählen dürfen; der dampfförmige Bruchtheil wäre dann gleich  $1 - x$ . Soll  $x$  neben  $\vartheta$  willkürlich sein, so muß eine Veränderung von  $\vartheta$  den Werth von  $x$  unbeeinflusst lassen, d. h. Temperaturänderung darf nicht Verwandlung von Flüssigkeit in Dampf oder umgekehrt zur Folge haben. Dies kann dadurch erreicht werden, daß gleichzeitig mit  $\vartheta$  auch der dem dampfförmigen Theile zur Verfügung stehende Raum geändert wird; und zwar so, daß der Dampf für die jedesmalige Temperatur den entsprechenden Raum gerade mit Sättigung erfüllt. Wäre der Raum kleiner, so müßte Condensation eintreten; wäre er größer, Verdampfung; beides soll ausgeschlossen sein. Wenn demnach der Dampf stets gesättigt sein muß, so muß das Volumen des dampfförmigen Antheiles durch solche Druckänderungen variirt werden, daß gerade immer der Druck gleich ist demjenigen des gesättigten Dampfes bei der betreffenden Temperatur. Damit ist  $p$  vollkommen festgelegt als Function lediglich von  $\vartheta$ , unabhängig von  $x$ . Es wird also  $\frac{\partial p}{\partial x} = 0$  und statt  $\frac{\partial p}{\partial \vartheta}$  ist zu schreiben  $\frac{dp}{d\vartheta}$ . Das Gesamtvolumen dagegen ist außer von  $\vartheta$  auch noch abhängig von der Menge des dampfförmigen Antheiles, also auch von  $x$ . Bezeichnen wir mit  $v_0$  das spezifische Volumen der Flüssigkeit, mit  $v_1$  dasjenige des Dampfes, das sind also die Volumina je einer Masseneinheit, so ist das Gesamtvolumen der betrachteten, aus beiden Zuständen zusammengesetzten Masseneinheit:

$$v = x \cdot v_0 + (1 - x) \cdot v_1$$

Hier sind die  $v_0$  und  $v_1$  noch Functionen der Temperatur, aber unabhängig von  $x$ ; es wird daher:

$$\frac{\partial v}{\partial x} = v_0 - v_1$$

Die linken Seiten der Gleichungen (59) und (60) werden also:

$$\frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial \vartheta} - \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\partial v}{\partial x} = \frac{dp}{d\vartheta} \cdot (v_1 - v_0) \quad (61)$$

Für  $\mathfrak{X}$  läßt sich sogleich eine einfache physikalische Bedeutung angeben. Führen wir dem Gemenge Wärme zu, halten aber dabei die Temperatur constant, so verdampft ein Theil der Flüssigkeit. Die zugeführte Wärmemenge nennen wir die latente Wärme des Dampfes; bezogen auf das Verdampfen einer Masseneinheit soll sie mit  $L$  bezeichnet werden. Für das Verdampfen einer kleinen Menge  $\varepsilon$  ist  $dx = -\varepsilon$  und die Gleichung (56) giebt für  $d\vartheta = 0$  die zugeführte Wärmemenge:

$$dQ = -\mathfrak{X} \cdot \varepsilon$$

woraus ersichtlich ist, daß der Factor von  $\varepsilon$  die latente Wärme der Masseneinheit bedeutet:

$$-\mathfrak{X} = L \quad (62)$$

Nunmehr erhalten wir aus (60) und (61) die Beziehung:

$$\frac{dp}{d\vartheta} \cdot (v_1 - v_0) = J \cdot \frac{L}{\vartheta} \quad (63)$$

Die Spannung  $p$  des gesättigten Dampfes ist für viele Substanzen, insbesondere für Wasserdampf, gemessen worden bei verschiedenen Temperaturen. Indessen ist es ziemlich unsicher, aus einer solchen Reihe von Zahlen, die natürlich immer kleine Beobachtungsfehler in sich enthalten, den Differentialquotienten genau herzuleiten, weil wir da kleine Differenzen von relativ großen Zahlen zu bilden haben. Wenn es nicht gelingt, eine Formel aufzustellen, welche den empirisch gefundenen Gang der Function mit größerer Genauigkeit für lange Strecken wiedergiebt — und das ist auch beim Wasserdampf noch nicht der Fall — dann ist die Ermittlung des Differentialquotienten schwierig. Nehmen wir jedoch den Werth von  $dp/d\vartheta$  als in dieser Weise einigermaßen bekannt an. Auch die latente Wärme mancher Dämpfe kennt man aus Versuchen von REGNAULT, gut auch das specifische Volumen  $v_0$  der Flüssigkeit, schlecht aber dasjenige  $v_1$  des Dampfes. Man kann daher die Formel (63) brauchen zur Berechnung des letzteren aus den übrigen Größen.<sup>1)</sup>

Auf der Flüssigkeit lastet nur der Druck  $p$ ; ihre maximale Dampfspannung für die betreffende Temperatur  $\vartheta$  ist gleich diesem Druck  $p$ ; daraus folgt, daß ihre Temperatur diejenige des Siede-

<sup>1)</sup> Eine solche Berechnung hat CLAUSIUS ausgeführt und gute Uebereinstimmung gefunden mit direct von FAIRBAIRN und TATE gemessenen Werthen. Siehe CLAUSIUS, Mechan. Wärmetheorie, Bd. I, 1876, p. 159. A. d. H.

punktes ist. Dies erkennt man auch folgendermaßen. Halte ich Temperatur und Druck constant, indem jederzeit dem neugebildeten Dampf Raum gegeben wird, so ruft jede Wärmezufuhr ohne Weiteres Dampferzeugung hervor und wird vollständig zu dieser benutzt. Nach dieser Ueberlegung können wir leicht die Vorstellung von  $p$  als Function von  $\vartheta$  umkehren, und haben dann  $\vartheta$  als den Siedepunkt für den als willkürlich variabel betrachteten Druck  $p$ . Entsprechend schreiben wir:

$$\frac{d\vartheta}{dp} = \frac{\vartheta}{J.L} \cdot (v_1 - v_0) \quad (63a)$$

Es hat also  $d\vartheta/dp$  dasselbe Vorzeichen wie  $(v_1 - v_0)$ . Für alle Substanzen ist das specifische Volumen des Dampfes größer als dasjenige der Flüssigkeit und dementsprechend steigt der Siedepunkt mit wachsendem Druck, wie schon lange bekannt.

Nun aber lassen sich alle Ueberlegungen auch anwenden auf den Proceß des Schmelzens.  $L$  ist dann die Schmelzwärme der Masseneinheit,  $v_0$  das specifische Volumen der festen,  $v_1$  der flüssigen Substanz. Bei der ursprünglichen Auffassung von  $p$  als Function von  $\vartheta$  muß der Druck stets ein solcher sein, daß jede Wärmezufuhr bei constantem  $\vartheta$  und  $p$  Schmelzen eines Theiles hervorruft und ausschließlic hierzu verbraucht wird; andererseits muß bei jeder Wärmeentziehung ein Theil erstarren.  $\vartheta$  ist also die Temperatur, bei welcher ohne Weiteres der Uebergang möglich ist, d. h. der Schmelzpunkt, und bei Umkehr der Auffassung betrachten wir diesen als Function des Druckes. Die Gleichung (63a) giebt an, daß durch Verschiedenheit von  $v_0$  und  $v_1$  in der That eine solche Abhängigkeit der Schmelztemperatur vom Druck bedingt ist. Das war eine der überraschendsten Folgerungen aus dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie, welche zuerst von JAMES THOMSON, dem Bruder von WILLIAM THOMSON, gezogen wurde. In Bezug auf das Wasser schloß er aus dem Umstande, daß das specifische Volumen  $v_0$  von Eis größer ist, als dasjenige  $v_1$  von Wasser bei  $0^\circ$ , es müsse der Schmelzpunkt des Eises sinken mit steigendem Druck, während man ihn bis dahin als constant angesehen hatte. Sein Bruder WILLIAM stellte dann Versuche an und zeigte, daß jene Folgerung richtig war, und daß auch die Aenderung des Schmelzpunktes aus der Formel der Größe nach richtig berechnet werden kann. Sie ist nur sehr gering; eine Atmosphäre Drucksteigerung bringt ein Sinken des Gefrierpunktes von noch

nicht ganz  $0,01^{\circ}$  hervor; aber sie läßt sich doch durch feine Messungen hinreichend genau bestimmen.<sup>1)</sup>

Eine Reihe eigenthümlicher Phänomene, die das schmelzende Eis zeigt, hängt hiermit zusammen. Drückt man zwei Eisstücke von der Temperatur  $0^{\circ}$  aneinander, so wird durch den Druck an der Berührungsstelle der Schmelzpunkt erniedrigt, das Eis kann sich dort nicht mehr als solches halten und es muß ein Theil von ihm schmelzen. Dabei wird nun im entstehenden Schmelzwasser latente Wärme gebunden und die Temperatur des Eises an der Druckstelle sinkt unter  $0^{\circ}$ . Das etwa schon vorher zwischen den beiden Eisstücken vorhandene Wasser und dasjenige, welches an der Druckstelle durch Abschmelzen entsteht, wird von dem Druck der beiden Eisstücke gegen einander nicht betroffen; es kann sich daher auch nicht unter  $0^{\circ}$  abkühlen, ohne zu gefrieren. Es wird daher in Berührung mit dem Eis, welches an der geprefsten Stelle kälter als  $0^{\circ}$  ist, erstarren, und so werden die beiden Eisstücke an einander geheftet. Das ist die Erklärung der von FARADAY entdeckten Regelation des Eises. Durch stärkeren Druck, z. B. in der hydraulischen Presse, kann man kleingestofsenes Eis wieder zu einer zusammenhängenden Masse zusammenpressen. Dabei spalten die einzelnen Stücke zuerst aus einander, weil sie sich nicht ohne Gestaltänderung fügen können und vereinigen sich wieder durch Regelation in jede beliebige vorgeschriebene Form. Im Großen geht dieser Proceß in den Gletschern vor sich, deren Eis aus zusammengeprefstem, mit Schmelzwasser durchtränktem Firnschnee entsteht, und daher eine körnige Structur hat, zwischen den Körnern wassergefüllte Spalten einschließend. In tieferen Theilen der Gletscher, in Tiefe von Hunderten von Fuß, herrscht ein sehr hoher Druck und entsprechend ein tieferer Gefrierpunkt, so daß fort-dauernd Wasser aus Eis neu erzeugt wird, herausickert durch die feinen Spalten, wo es, vom Druck befreit, wieder gefriert. So kann die große Masse des Gletschers jede Vertiefung der Thäler ausfüllen und kann auch zusammenhängend langsam herabfließen. Wo Unebenheiten des Weges, den er zu passiren hat, den Strom hemmen und größeren Druck hervorrufen, tritt in Folge des letzteren, wie unter der Presse, vor dem Hinderniß Schmelzen und Regelation an den Druckstellen der Eiskörner ein, so daß die Eismasse zusammenhängeud sich solchen Unebenheiten anfügt und sie umfließt.

<sup>1)</sup> Siehe die Tabelle bei CLAUDIUS, *Mechan. Wärmethorie*, Bd. I, 1876, p. 174. A. d. H.

In dieser Weise bildet der Gletscher einen sehr zähen Strom, der sich den Windungen seines Bettes vollkommen anschließen kann, in Tagen und Wochen freilich nur kurze Strecken zurücklegend. An Abstürzen, wo das Eis einer Zerrung und brechenden Kräften unterworfen ist, zerreißt es und die zersprungenen Massen bewegen sich cascadenähnlich abwärts, um sich am Fusse durch Regelation wieder zu einem kontinuierlichen Strome zu vereinigen. Die Erklärung dieser Phänomene ist die Gefrierpunkterniedrigung durch Druck, welche durch die mechanische Wärmetheorie entdeckt worden ist; dieser Erfolg derselben hat nicht wenig dazu beigetragen, die Ueberzeugung von ihrer Richtigkeit zu befestigen.

Wasser dehnt sich beim Gefrieren aus, so daß Eis das größere specifische Volumen hat:  $v_0 > v_1$ . Allgemein hängt der Aenderungssinn des Schmelzpunktes bei steigendem Druck von dem Sinne des Unterschiedes  $v_1 - v_0$  ab. Die größere Mehrzahl der Stoffe zieht sich beim Erstarren zusammen; entsprechend steigt ihr Gefrierpunkt mit dem Druck, und bei ihnen werden die Flüssigkeiten, im Gegensatz zum Eis, fest gemacht durch Druckanwendung.<sup>1)</sup> Diese Frage muß auch einen großen Einfluß haben in der Geophysik auf unsere Vorstellungen von dem früheren Zustande der Erde. Nach einigen der bisher vorliegenden Versuche scheinen allerdings manche der Silicate, welche die Hauptmasse des Erdkörpers bilden, im festen Zustande ein größeres Volumen zu haben als im flüssigen. Aber diese wenigen Beobachtungen sind unsicher, die geschmolzenen Massen so zäh, daß man nicht sicher sein kann, daß der schwerere Aggregatzustand in dem leichteren untersinken würde. Würden wir annehmen, daß die Substanzen des Erdkörpers sich in der That in dieser Beziehung wie das Wasser verhielten, so würde folgen, daß zweifellos die Oberfläche zuerst hat fest werden müssen, da sie sich nicht nur am schnellsten aus dem heiß-flüssigen Zustande abkühlte, sondern, da sie auch wegen des geringsten Druckes am leichtesten fest werden konnte, wie es beim Wasser der Fall ist. Die erstarrte Kruste wäre dann auch, weil leichter, dauernd an der Oberfläche geblieben, wie Eis auf Wasser. Anders aber würde die Sache liegen, wenn die Substanzen des Erdkörpers sich wie die meisten Substanzen beim Erstarren zusammenziehen. Dann würde Druck

<sup>1)</sup> So bei Versuchen von BUNSEN; siehe KIRCHHOFF, Wärmetheorie, herausgegeben von PLANCK, p. 104. A. d. H.

das Festwerden befördern, und es wäre wenigstens denkbar, daß der Kern der Erde, der dem größten Druck ausgesetzt ist, früher erstarrt wäre, als die Oberfläche. Jedenfalls würden aber dann, wenn an der Oberfläche in Folge der stärkeren Abkühlung zuerst Erstarrung eingetreten wäre, die fest gewordenen Theile schollenweise in die Tiefe gesunken sein.<sup>1)</sup> (Vergl. die Ueberlegungen zu Anfang von § 36.) Das Erdinnere könnte dann auch jetzt in Folge des höheren Druckes in überhitzt-festem Zustande sein, welcher überall schmilzt und flüssig wird, wo der Druck aufgehoben wird durch irgend welche Verschiebungen und Brüche in den oberen Schichten.<sup>2)</sup> Die beobachtete Starrheit des Erdkörpers, wie sie z. B. bei dessen Fluthbewegungen, den „körperlichen Gezeiten“ zur Geltung gelangt, kommt nach WILLIAM THOMSON derjenigen des Gußstahles gleich, was mit der Annahme eines flüssigen Innern schwer vereinbar ist. Und die vulkanischen Erscheinungen würden sich in einfacher Weise erklären bei Annahme eines Erdkernes, der trotz seiner hohen Temperatur fest wäre, dadurch, daß gelegentlich durch Aenderung der mechanischen Form der Druck erleichtert wird und die dann geschmolzenen Massen durch den Druck der umgebenden herausgeworfen werden.<sup>3)</sup> So hängen die kleinen Veränderungen des Schmelzpunktes mit großen und wichtigen Problemen zusammen.

#### § 56. Anwendung auf die spezifische Wärme der gesättigten Dämpfe.

Bisher haben wir nur die Gleichung (60) angewandt; nun wollen wir auch (59) benutzen. Die Bedeutung der in ihr vorkommenden Function  $\mathcal{C}$  ist aus der Gleichung (56) ersichtlich.  $\mathcal{C}$  ist das Verhältniß von zuzuleitender Wärme  $dQ$  zu einer gegebenen Temperaturänderung  $d\theta$ , wenn gleichzeitig  $dx = 0$ , d. h. Dampf weder

<sup>1)</sup> Aehnliche Vorgänge hat DUTTON beobachtet an den Lavaseen des Kilauea auf Hawai; U. S. Geological Survey, Annual Report 1883, p. 106.

A. d. H.

<sup>2)</sup> ARRHENIUS (Geol. Fören., Stockholm, Förh. 22, p. 395, 1900) macht darauf aufmerksam, daß die Temperatur im Erdinnern vermuthlich schon bei 300 km Tiefe die kritische Temperatur aller bekannter Körper übersteigen werde; daß aber heiße „Gase“ unter so hohem Druck sich in Bezug auf ihre Zähigkeit und Zusammendrückbarkeit wie sehr starre Körper verhalten müssen. A. d. H.

<sup>3)</sup> Ueber die vermuthliche Rolle des Wassers macht ARRHENIUS ebenfalls eine sehr interessante Hypothese.

A. d. H.

neu entsteht, noch sich condensirt.  $dQ$  setzt sich dann zusammen aus der Wärmemenge, welche wir zur Temperatursteigerung in dem vorhandenen flüssigen Quantum  $x$  brauchen, und der entsprechenden für die vorhandene Dampfmenge  $(1 - x)$ . Dabei soll der Dampf aber stets gesättigt bleiben, so daß mit der Temperatursteigerung zugleich der Druck wächst, und Volumenverminderung vorgenommen werden muß. Denn wenn wir die Temperatur eines gesättigten Dampfes steigern, so würde er zunächst überhitzt sein, wenn wir nicht auch gleichzeitig sein Volumen verringern. Nur dann wird er im Zustande der Sättigung erhalten bleiben. Wir führen nun die „specifische Wärme des gesättigten Dampfes“ ein als das Verhältniß von Wärmezufuhr zu Temperaturerhöhung, wenn gleichzeitig der Dampf stets auf dem Sättigungspunkte bleibt. Sie ist ersichtlich weder mit der specifischen Wärme bei constantem Druck, noch mit derjenigen bei constantem Volumen identisch. Nennen wir sie  $h$ , so wäre dem dampfförmigen Theile zuzuführen die Wärmemenge  $h \cdot (1 - x) d\vartheta$ . Die unter den angegebenen Verhältnissen zu nehmende specifische Wärme der Flüssigkeit, die wir mit  $c$  bezeichnen wollen, ist ebenfalls streng genommen nicht die gewöhnlich beobachtete bei constantem Druck. Indessen ist man berechtigt die kleine Abweichung in Folge der Druckschwankungen zu vernachlässigen, da man auch meist die Variation der specifischen Wärme mit der Temperatur vernachlässigt. Beim Wasser hat die Inconstanz der specifischen Wärme zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ$  zur Folge, daß man verschiedene Definitionen für die Calorie erhält, je nachdem man als solche betrachtet die Wärmemenge, welche 1 kg Wasser von  $0^\circ$  auf  $1^\circ$  erwärmt, oder aber die Gesamtwärme für Erhitzung von  $0^\circ$  auf  $100^\circ$  dividirt durch 100, wie BUNSEN gethan hat.<sup>1)</sup> Je nachdem erhält man z. B. für die Schmelzwärme ( $L$ ) des Eises ungefähr 79,2 oder etwas über 80 Calorien pro Kilogramm. Mit demselben Recht, wie nun für gewöhnlich die Abhängigkeit der specifischen Wärme von der Temperatur vernachlässigt wird, kann dies auch für die Abhängigkeit vom Druck geschehen und wir können also auch in unserem Falle die specifische Wärme der Flüssigkeit, wie sie ohne Weiteres zur Beobachtung kommt, als  $c$  nehmen. Dann ist dem flüssigen Theile zuzuführen die Wärmemenge  $c \cdot x \cdot d\vartheta$ , und insgesamt ist der Masse bei Temperatursteigerung zuzuleiten, wenn gleichzeitig das  $x$  unverändert bleibt:

$$dQ = [c \cdot x + h \cdot (1 - x)] d\vartheta$$

<sup>1)</sup> Siehe hierüber die Anmerkung auf p. 17.

Nach dem, was oben über die Bedeutung von  $\mathfrak{C}$  gesagt wurde, ist mithin:

$$\mathfrak{C} = c \cdot x + h(1 - x)$$

und:

$$\frac{\partial \mathfrak{C}}{\partial x} = c - h$$

Die aus (59) und (60) combinirte Gleichung (60a) ergibt daher, unter Benutzung von (62):

$$c - h + \frac{\partial L}{\partial \vartheta} = \frac{L}{\vartheta}$$

oder:

$$h = c - \frac{L}{\vartheta} + \frac{\partial L}{\partial \vartheta} \quad (64)$$

Aus dieser Formel kann  $h$  berechnet werden, wenn man  $c$  und  $L$  und auch die Abhängigkeit des  $L$  von  $\vartheta$  kennt. Principiell läßt sich diese Gleichung ebenso auch auf den Uebergang aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand anwenden.  $h$  und  $c$  sind dann die specifische Wärme der flüssigen bezw. der festen Substanz, wenn sie unter solchem Druck gehalten werden, daß immer unmittelbar der eine Zustand in den anderen übergehen kann; die Abweichungen von den specifischen Wärmen im gewöhnlichen Sinne werden verhältnißmäÙig klein sein. Aber die Aenderung der latenten Wärme mit der Temperatur des Gefrierpunktes, welche in meßbarem Grade nur durch großen Druck hervorgebracht werden kann, ist noch nicht bekannt, so daß man einen experimentellen Werth für  $\partial L/\partial \vartheta$  nicht in die Formel einführen kann, wie es bei den Dämpfen möglich ist. Für Wasserdampf haben die Versuche ergeben, daß gesetzt werden kann:

$$L = 606 - 0,695 \cdot t^0$$

wo  $t$  die Temperatur in Celsiusgraden ist. Wenn wir das übertragen auf die absolute Temperatur, so wird die Formel:

$$L = 795,7 - 0,695 \cdot \vartheta$$

Setzen wir  $c$  constant = 1, so wird nach (64) für Wasserdampf:

$$h = 1 - \frac{795,7}{\vartheta} \quad (64a)$$

Dies ergibt bei  $0^0$  C für gesättigten Wasserdampf  $h = -1,916$ ; bei  $50^0$  C ist  $h = -1,465$ ; bei  $100^0$  ist  $h = -1,133$  und so weiter abnehmende absolute Werthe, aber immer negative bis zu  $\vartheta = 795,7$ , d. h.  $522,7^0$  C. Wir haben also das merkwürdige Resultat einer

negativen specifischen Wärme, d. h. Wärmezufuhr und damit verbundene Temperaturänderung haben entgegengesetzte Vorzeichen. Das ist aber die Folge der eigenthümlichen Festsetzung der Umstände, unter denen die specifische Wärme des Dampfes zu verstehen ist, daß er nämlich stets im Zustande der Sättigung bleiben soll. Ich denke mir festgehalten, daß ich eine bestimmte Temperatursteigerung hervorrufen will. Diese erreiche ich bei unverändertem Volumen durch Zufuhr einer Wärmemenge  $q_1$ . Um Ueberhitzung zu vermeiden, muß dann, wie oben schon auseinandergesetzt, der Dampf comprimirt werden; dabei würde adiabatische Erwärmung eintreten, welche ich aber durch Ableitung einer Wärmemenge  $q_2$  verhindere. Auf diese Weise erreiche ich die beabsichtigte Temperaturerhöhung, ohne die Sättigung aufzuheben. Insgesamt ist dabei zuzuführen die Wärmemenge  $dQ = q_1 - q_2$ ; und nun ist ersichtlich, daß man von vornherein nicht sagen kann, ob  $q_1$  oder  $q_2$  größer ist, ob also  $dQ$  positiven oder negativen Werth hat. Beim Wasserdampf soll nach (64a) das letztere der Fall sein, d. h. bei ihm muß insgesamt bei der Temperaturerhöhung Wärme entzogen werden, wenn der Dampf gesättigt bleiben soll. Erwärmung, Volumenverminderung, Wärmeentziehung treten also nothwendig mit einander verbunden auf beim Wasserdampf, und umgekehrt Abkühlung, Ausdehnung, Wärmezufuhr. In den vorstehenden Ueberlegungen sind wir von Temperatursteigerung als nach Verlangen beabsichtigt ausgegangen; statt dessen können wir jetzt auch die Volumenveränderung als das Willkürliche auffassen. Dann verhält sich Wasserdampf so, daß bei Compression die adiabatische Temperaturerhöhung mehr als hinreicht, ihn auch in dem verkleinerten Volumen vor Condensation zu bewahren, ihn vielmehr überhitzt, so daß außerdem noch Wärme entzogen werden muß. Bei Ausdehnung aber ist die adiabatische Abkühlung so stark, daß sie auch in dem vergrößerten Volumen Condensation hervorrufen würde, wenn man nicht noch Wärme zuführt. Die Folge davon ist, daß Nebelbildung eintritt, wenn man gesättigten Wasserdampf sich ausdehnen läßt, ohne ihm Wärme zuzuführen. Das ist in der That das, was man beobachtet, z. B. beim Ausströmen von Dampf in Form eines Strahles. Damit hängt zusammen ein Unterschied, den zuerst die Arbeiter an Dampfmaschinen bemerkten. Sie fanden, daß im Allgemeinen heisse Gase und auch überhitzter trockener Wasserdampf keine intensiven Verbrennungserscheinungen des menschlichen Körpers hervorrufen, daß dagegen ausströmender gesättigter Wasserdampf große und schwere Brandblasen hervorbringe. Im

Allgemeinen führen die Gase bei ihrer geringen Dichtigkeit dem menschlichen Körper keine großen Wärmemengen zu, wenn sie an ihm nur vorüberstreichen. Gerade so verhält sich auch überhitzter Dampf. Gesättigter Wasserdampf aber bildet, ins Freie gelassen, heiße Nebel, deren Tröpfchen an der Haut benetzend anhaften und Verbrühen hervorrufen, obwohl die Temperatur oft niedriger sein kann als die von trockenem überhitztem Dampf. Indessen traten, wie man fand, manchmal beim Ausströmen des Dampfes aus sehr engen Oeffnungen die Verbrennungserscheinungen nicht ein, während sie zu erwarten waren. Dabei kommt aber in Betracht, daß Dampf, wenn er unter großem Druck und mit großer Geschwindigkeit aus sehr engen Oeffnungen ausströmt, Wärme gewinnt durch Reibung und dadurch zum Theil die Nebel wieder gelöst und die klare Beschaffenheit der Dämpfe wieder hergestellt werden kann.

Die spezifische Wärme mancher anderer gesättigter Dämpfe ist im Gegensatz zum Wasserdampf positiv; auch diejenige des letzteren bei Temperaturen über  $552,7^{\circ}$  C, was freilich kaum experimentell nachweisbar wäre. Auch bei solchen Dämpfen muß Temperaturerhöhung von Volumenverminderung begleitet sein, wenn sie gesättigt bleiben sollen; aber es muß gleichzeitig insgesamt Wärme zugeführt werden, weil für sie  $q_2 < q_1$  (vor. Seite). Umgekehrt sind Temperaturerniedrigung, Ausdehnung und Wärmeabgabe mit einander verbunden. Denke ich mir wieder die Volumenänderung als das Willkürliche, so wird bei Compression die adiabatische Erwärmung nicht hinreichen, in dem verengerten Raume Niederschlag zu verhüten, sondern es muß noch von außen Wärme zugeleitet werden. Bei Ausdehnung ist die adiabatische Abkühlung nicht so groß, daß auch der vergrößerte Raum mit Sättigung angefüllt werde, sondern es muß zu diesem Zwecke noch Wärme entzogen werden. Während also beim Wasserdampf Nebelbildung eintritt, wenn man ihn ohne Wärmezuleitung ausdehnt, findet umgekehrt bei Dämpfen mit positivem  $h$  Condensation statt, wenn man sie ohne Wärmezufuhr comprimirt.<sup>1)</sup> Diesen Unterschied hat man bei einer Reihe von Dämpfen anderer Flüssigkeiten bestätigt. Für Chloroform reichen die negativen Werthe des  $h$  nur bis  $123,5^{\circ}$ ; für Benzol bis  $100^{\circ}$ ; bei Alkohol bis  $135^{\circ}$ ; bei höheren Temperaturen, welche also unschwierig bei diesen Dämpfen zu erreichen

<sup>1)</sup> Dagegen zeigen Dämpfe der letzteren Art keine Nebelbildung beim Ausströmen in Form eines Strahles, wie man z. B. bei siedendem Aethyläther leicht beobachten kann.

sind, ist die spezifische Wärme der gesättigten Dämpfe positiv. Bei Aethyläther ist dies schon bei gewöhnlichen Temperaturen der Fall. Negativ ist  $h$  wiederum für Schwefelkohlenstoff, so daß in dieser Beziehung mancherlei Verschiedenheiten vorkommen, welche theoretisch vorausgesagt und durch den Versuch gefunden wurden.<sup>1)</sup> Diese Verschiedenheit, ob Ausdehnung oder Compression im gesättigten Dampf Niederschlag hervorruft, ist von Wichtigkeit auch bei der Arbeitsleistung im Cylinder der Dampfmaschine.

So giebt die Untersuchung der Aenderung der Aggregatzustände wichtige experimentelle Bestätigungen unserer allgemeinen Gesetze und deckt Verhältnisse auf, die man sonst kaum gefunden haben würde.

#### Viertes Kapitel.

#### Allgemeine Bedeutung des zweiten Hauptsatzes.

#### § 57. Absolute Temperaturdefinition durch den zweiten Hauptsatz.

Wir kehren nun zurück zu allgemeinen Folgerungen aus dem zweiten Hauptsatz, welche uns seine Bedeutung und Wichtigkeit vorführen, und deren nächste den Begriff der absoluten Temperatur betreffen.

Wir betrachten wieder einen reversiblen Zirkelproceß, wie den CARNOT'schen, zusammengesetzt aus zwei isothermen und zwei adiabatischen Veränderungen, bei welchen ein arbeitender Körper als Ueberträger ein gewisses Wärmequantum  $\delta Q_1$  bei der Temperatur  $\vartheta_1$  einer Wärmequelle entnimmt, und bei der Temperatur  $\vartheta_0$  das kleinere Quantum  $\delta Q_0$  an den Kühlapparat abgiebt. Die frühere Annahme, daß die beiden Grenztemperaturen sehr nahe gleich seien, lassen wir jetzt fallen, und ziehen endliche Differenzen von  $\vartheta_1$  und  $\vartheta_0$  in Betracht. Wir wissen jetzt, daß wir an Stelle der Gleichungen (42) setzen können:

$$\delta Q_1 = \vartheta_1 \delta S \quad \text{und} \quad \delta Q_0 = \vartheta_0 \delta S$$

Für das Verhältniß desjenigen Theiles der aufgenommenen Wärmemenge  $\delta Q_1$ , welcher im günstigsten Falle bei Umkehrbarkeit des

<sup>1)</sup> Durch HIRN und CAZIN. Letzterer beobachtete insbesondere in der Nähe von  $123,5^\circ$  bei Chloroformdampf, daß weder Ausdehnung noch Compression Nebelbildung erzeugt.

Processes als Arbeit  $\delta A$  gewonnen werden kann, finden wir mithin aus (41):

$$\frac{\delta A}{J \cdot \delta Q_1} = \frac{\delta Q_1 - \delta Q_0}{\delta Q_1} = \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta_1} \quad (65)$$

Dies gilt, wenn alle Theile des Kreisprocesses reversibel sind. Würde außer dem vorstehenden reversiblen Wärmeübergang aus dem wärmeren zum kälteren Reservoir noch eine gewisse Wärmemenge irreversibel durch Leitung oder Strahlung von jenem zu diesem übergehen, so würde dadurch  $\delta Q_1$  und  $\delta Q_0$  um denselben Betrag vermehrt. Der Zähler  $\delta Q_1 - \delta Q_0$  würde dann also ungeändert bleiben, der Nenner  $\delta Q_1$  aber größer werden, und also ein kleinerer Bruchtheil  $(\delta Q_1 - \delta Q_0)/\delta Q_1$  von  $\delta Q_1$  in Arbeit verwandelt werden, als dem durch (65) gegebenen günstigsten Falle entspricht. In letzterem können wir nach (65) immer nur einen gewissen Bruchtheil der entnommenen Wärme in Arbeit verwandeln, und zwar einen um so größeren, je größer wir die Temperaturdifferenz machen können, zwischen welcher der Wärmeübergang stattfindet. Ein gewisser anderer Theil  $\delta Q_0$  der aus dem Wärmereservoir entnommenen Wärme muß dagegen wieder abgegeben werden, ohne daß auf seine Kosten Arbeit erzeugt werden kann. Je kleiner wir das  $\vartheta_0$  machen, um so vorteilhafter wird die thermodynamische Maschine arbeiten. So lange wir aber nicht  $\vartheta_0 = 0$  machen, können wir nicht die ganze dem wärmeren Reservoir entzogene Wärme in Arbeit verwandeln. Als absoluten Nullpunkt der Temperatur können wir dann diejenige definiren, für welche als Temperatur des Kühlers die ganze Wärme  $\delta Q_1$  in Arbeit verwandelt wird; eine niedrigere Temperatur ist undenkbar. Bei Anwendung eines Refrigerators von der absoluten Nulltemperatur würden wir mit Hülfe eines arbeitenden Körpers allmählich der Wärmequelle ihren ganzen Wärmehalt entziehen können, um ihn vollständig in andere Form von Arbeit umzuwandeln. Das ist aber für den Menschen unter den Bedingungen, unter denen wir zu arbeiten haben, unmöglich. Bei unseren Wärmemaschinen, z. B. den Dampf- und Heißluftmaschinen, sind wir darauf angewiesen, mit verhältnißmäßig kleinen Temperaturunterschieden zu arbeiten, weil die Materialien, aus denen wir unsere Maschinen construiren können, keine sehr hohen Temperaturen und auch nicht die entsprechenden großen Drucke aushalten. Für die kleinen, bisher praktisch erlaubten Temperaturdifferenzen würden wir mit den besten Maschinen dieser Art, wenn sie vollkommen reversibel arbeiten würden,

höchstens nur etwa  $\frac{1}{6}$  der übergegangenen Wärme als Arbeit gewinnen können.<sup>1)</sup>

CARNOT'S Schlüsse — modificirt nach CLAUSIUS und W. THOMSON — führen nicht direct zu (65), sondern zunächst aus (42) bis (46) zu:

$$\begin{aligned} \frac{\delta A}{J \cdot \delta Q_1} &= \frac{\delta Q_1 - \delta Q_0}{\delta Q_1} = \frac{1/h_1 - 1/h_0}{1/h_1} = \frac{1/f(\vartheta_1) - 1/f(\vartheta_0)}{1/f(\vartheta_1)} \\ &= \frac{\psi(\vartheta_1) - \psi(\vartheta_0)}{\psi(\vartheta_1)} \end{aligned} \quad (66)$$

wo  $\psi(\vartheta) = 1/f(\vartheta)$  eine Function der Temperatur ist, welche vollkommen unabhängig wäre von den specifischen Eigenthümlichkeiten der einzelnen Naturkörper. Hiermit treffen wir also zum ersten Male auf eine nur von der Natur der Wärme selbst abhängige Beziehung zwischen Temperaturen. Man hat deshalb vorgeschlagen, die absolute Temperatur nicht zu charakterisiren durch das Gasthermometer, wie es geschah, wenn in Anknüpfung an (46) aus (32) gefunden wurde:  $1/f(\vartheta) = \vartheta$ ; sondern ist vielmehr in der neueren Wärmelehre übereingekommen, für die eigentliche Definition der Temperatur die Gleichung (66) zu benutzen, indem man in ihr die Temperaturfunction  $\psi$  gleich setzt der Temperatur selbst, so dafs (66) in (65) übergeht. Man kann letztere Gleichung auch so schreiben, dafs bei dieser Temperaturdefinition folgt:

$$\frac{\delta Q_1}{\vartheta_1} = \frac{\delta Q_0}{\vartheta_0} \quad (67)$$

oder dafs das Verhältnifs der Wärmequanta, welche bei einem reversiblen Procefs der Wärmequelle entnommen, bezw. dem Kühler zugeführt werden, gleich wird dem Verhältnifs der Temperaturen selbst. Mit dieser theoretischen Temperatur, welche nur durch die Arbeitsverhältnisse gegeben ist, stimmt — wie wir nun hinterher sagen können — die sogenannte absolute Temperatur des Gasthermometers nach den bisherigen Untersuchungen außerordentlich nahe überein (wobei ein constanter Proportionalitätsfactor unbestimmt bleibt). Es ist aber um so nothwendiger, eine von den speciellen Eigenschaften der Gase unabhängige Definition der Temperatur zu haben, als die Gasgesetze nur für „ideale“ Gase gelten, in Wirklichkeit aber Abweichungen vorhanden sind, worauf wir in der kinetischen Gastheorie zurückkommen werden.

<sup>1)</sup> Im W. S. 82/83 nahm HELMHOLTZ folgende Zahlen an: Temperatur  $\vartheta_1$  des Wassers und Wasserdampfes im Kessel etwa gleich  $127^\circ$ ;  $\vartheta_0$  im Condensator etwa  $77^\circ$ ; also:  $(\vartheta_1 - \vartheta_0)/\vartheta_1 = 50/(273 + 127) = \frac{1}{6}$ . A. d. H.

§ 58. Begriff der Entropie eines Systems. Zunahme der Entropie durch irreversible thermische Prozesse.

Wir gehen nun über zu allgemeinen Betrachtungen über die Bedeutung der Function  $S$  des gegenwärtigen Zustandes eines Körpers, für die wir auch schon den von CLAUDIUS gewählten Namen der Entropie eingeführt hatten.  $S$  ist eine Function der Variablen, welche wir gewählt haben, um den augenblicklichen Zustand des Körpers zu definiren, und zwar diejenige, welche bei den adiabatischen Aenderungen constant bleibt. Das war zunächst die einzige Definition, welche wir für  $S$  aufstellen konnten und aufgestellt haben. Wir fanden dann den Satz, daß die Wärmemenge  $dQ$ , welche bei einem reversiblen Proceß in einen Körper eintritt, dividirt durch die absolute Temperatur des Eintrittes, gleich ist dem Differential der Function  $S$ , der Entropie. Zunächst also bilden wir den Begriff dieser Function nur für einen einzelnen Körper, den wir als Träger der Wärme benutzen zwischen einer Quelle derselben und einem Kühler. Aber hier kennen wir schon einen Fall, wo dieser Ueberträger ein zusammengesetztes System ist, bestehend aus Theilen derselben Substanz in verschiedenen Aggregatzuständen. Hier würden wir die Quanta Wärme, die jedem einzelnen Theile des Systems zugeführt werden, von einander unterscheiden können; dividiren wir jedesmal durch die Temperatur der Zuführung  $\vartheta$ , so erhalten wir die Aenderungen der Entropie zunächst für jeden der verschiedenen Theile allein genommen; daraus durch Addition dann die Aenderung der Gesamtentropie des Systems. In dieser Weise können wir den Begriff noch weiter verallgemeinern für ein System aus beliebig vielen Körpern oder Körpertheilen, die wir durch den Index  $\alpha$  u. s. f. unterscheiden wollen; für jeden dividiren wir die zugeleitete Wärmemenge  $dQ_\alpha$  durch die betreffende Temperatur  $\vartheta_\alpha$ ; dann wird die Aenderung der Gesamtentropie des Systems:

$$dE = \sum_{\alpha} \left( \frac{dQ_{\alpha}}{\vartheta_{\alpha}} \right) \quad (68)$$

Die Gesamtentropie selbst würden wir zu definiren haben als:

$$E = \sum_{\alpha} \int \frac{dQ_{\alpha}}{\vartheta_{\alpha}} \quad (68a)$$

wo die Integration für jeden Körper von irgend einem verabredeten Anfangszustand aus über alle nachher stattgehabten Wärmezufuhren zu erstrecken ist. Ein solches System bilden z. B. auch die drei

bei CARNOT's Kreisprocefs beteiligten Körper: die Wärmequelle, der Ueberträger, der Refrigerator. Der Ueberträger kommt, nachdem er den Zirkelprocefs durchlaufen hat, vollständig wieder in seinen ersten Zustand zurück; also muß auch der auf ihn entfallende Theil der Gesamtentropie, der Zustandsfunction  $S$ , wieder denselben Werth annehmen. Dies geht aus Gleichung (67):

$$\frac{\delta Q_1}{\vartheta_1} = \frac{\delta Q_0}{\vartheta_0}$$

hervor. In ihr bedeuten, wenn der Ueberträger positive äußere Arbeit erzeugen soll, die absolut zu nehmenden Werthe  $\delta Q_1$  ihm zugeführte,  $\delta Q_0$  von ihm wieder abgegebene Wärme, so daß also die Summe der algebraischen Werthe ( $dQ/\vartheta$ ) verschwindet:

$$\frac{dQ_1}{\vartheta_1} + \frac{dQ_0}{\vartheta_0} = 0 \quad (69)$$

Dies heißt aber auch, daß die algebraische Summe der Entropieänderungen für den Ueberträger allein genommen gleich Null ist. Die Wärmequelle hat nach Beendigung des Processes die Wärmemenge  $\delta Q_1$  verloren; rechnen wir, wie immer, zugeführte Wärme positiv, so ist bei Betrachtung der Wärmequelle  $dQ_1 = -\delta Q_1$ , und dieser Wärmeabgabe entspricht eine Aenderung der Entropie des wärmeren Reservoirs von:

$$\frac{dQ_1}{\vartheta_1} = -\frac{\delta Q_1}{\vartheta_1}$$

also eine Abnahme der Entropie. Der abkühlende Apparat, der Refrigerator, hat dagegen zum Schluß die Wärmemenge  $\delta Q_0$  gewonnen; es ist also für ihn die Zufuhr  $dQ_0 = +\delta Q_0$  und seine Entropie wächst um:

$$\frac{dQ_0}{\vartheta_0} = +\frac{\delta Q_0}{\vartheta_0}$$

Wegen der Gleichungen (67) oder (69) verschwindet wiederum auch die algebraische Summe dieser Entropieänderungen. Giebt also eine Wärmequelle Wärme ab, und wird diese auf reversible Weise übergeführt zu einem Refrigerator und an diesen zum Theil wieder abgegeben, so bleibt die Gesamtentropie von Wärmequelle und Refrigerator ungeändert. Wir haben gesehen, daß die Prozesse reversibel sind, wenn die Volumenvergrößerungen nur mit äußerer Arbeitsleistung verknüpft geschehen, und Wärmeleitung nur vorkommt bei verschwindend kleinen Temperaturdifferenzen. Wesent-

lich ist für die Reversibilität, daß während des Ueberganges der unverwandelten Wärmemenge  $\delta Q_0$  aus dem wärmeren in das kältere Reservoir gleichzeitig die nicht an den Refrigerator gelangte Wärmemenge  $\delta Q_1 - \delta Q_0$  in äußere Arbeit verwandelt wird; diese beiden mit einander verknüpften Aenderungen sind aber auch die einzigen, welche übrig bleiben. Lasse ich den arbeitenden Ueberträger seinen Kreisproceß im umgekehrten Sinne durchlaufen, so kehren alle  $dQ$  ihre Vorzeichen um; die Gleichungen (67) oder (69) gelten ebenfalls, und auch dann bleibt die Entropie ungeändert. Es wird dabei Arbeit in Wärme verwandelt und gleichzeitig auf Kosten dieser Verwandlung ein Wärmequantum aus dem kälteren in den wärmeren Körper geschafft. Auch bei dieser Umkehr ist die Verbindung der beiden Aenderungen wesentlich für die Reversibilität der Prozesse und für die Constanz der Entropie.

Geht dagegen Wärme dem heißeren Körper verloren durch bloße Leitung oder Strahlung zu einem um eine endliche Temperaturdifferenz kälteren Körper, ohne gleichzeitigen Arbeitsgewinn, so ist das ein irreversibler Proceß; denn niemals geht durch Leitung oder Strahlung Wärme rückwärts vom kälteren zum wärmeren Körper. Bei einem solchen Uebergang durch Leitung wird die Entropie vermehrt. Denn es ist dann die Wärmemenge, welche die Wärmequelle abgibt, ebenso groß wie diejenige, welche das kältere Reservoir empfängt. Es ist also nicht  $\delta Q_1 > \delta Q_0$  wie in (67), sondern es ist  $\delta Q_1 = \delta Q_0$ . Für die Aenderung der Entropie der Wärmequelle ist  $dQ_1$  als abgegeben negativ; für den Refrigerator  $dQ_0$  als empfangen positiv; die absoluten Werthe sind gleich; da nun  $\vartheta_1 > \vartheta_0$ , wird:

$$dE = \frac{dQ_1}{\vartheta_1} + \frac{dQ_0}{\vartheta_0} > 0 \quad (70)$$

Also die Summe der Entropieänderungen ist positiv, oder die Gesamtentropie beider Reservoirs wächst. Die Vermittelung der Ueberleitung durch einen dritten Körper ist in diesem Falle nicht nöthig; wenn sie stattfindet, so nehmen wir von dem Vermittler an, daß er sich zum Schluß wieder auf demselben Zustande befindet, wie zu Beginn.

Ein solcher Uebergang der Wärme vom wärmeren zum kälteren Körper kann vorkommen, ohne daß eine andere Veränderung gleichzeitig stattfindet. Die umgekehrte Rückführung aber auch mit Hülfe irgend welcher anderer Maschinen nur, wenn gleichzeitig äußere Arbeit aufgebraucht wird zur Wärmeerzeugung; nicht

von selbst. Es kommt also, soweit unsere Erfahrungen gehen, niemals vor, daß die einzige Veränderung in einem Systeme ein Uebergang der Wärme von einem kälteren zum wärmeren Körper wäre; es kommt nie vor, daß wir durch Leitung oder Strahlung allein eine Aenderung der Gesamtentropie hätten, die einfach der in (70) berechneten entgegengesetzt wäre. Durch Wärmeübergang kann daher wohl die Entropie wachsen; wenn er reversibel geschieht, kann sie auch constant bleiben; sie kann aber nicht durch ihn abnehmen.

[Ohne diese Herausbildung des Begriffes der Entropie können die Gleichungen (69) bzw. (70) auch in folgender Weise abgeleitet werden. Im günstigsten Falle hat der in Arbeit verwandelte Bruchtheil der Wärme  $\delta Q_1$  den durch (65) gegebenen Werth, der nur bei reversiblen Processen erreicht wird. Anderenfalls ist der Arbeitsgewinn kleiner; wir kennen aber bisher kein Mittel, um mehr Arbeit bei einem kleineren Wärmeübergang zu gewinnen, als jenem Werthe entspricht. Es muß also allgemein gelten:

$$\frac{\delta Q_1 - \delta Q_0}{\delta Q_1} \leq \frac{\vartheta_1 - \vartheta_0}{\vartheta_1}$$

woraus durch Umformung:

$$-\frac{\delta Q_1}{\vartheta_1} + \frac{\delta Q_0}{\vartheta_0} \geq 0$$

Also wird nach unserer jetzigen Festsetzung der Vorzeichen:

$$\frac{dQ_1}{\vartheta_1} + \frac{dQ_0}{\vartheta_0} \geq 0$$

da die Wärmequelle  $\delta Q_1$  abgibt und der Refrigerator  $\delta Q_0$  empfängt.]

Im Vorstehenden haben wir den Fall betrachtet, daß von den beiden im CARNOT'schen reversiblen Kreisproceß mit einander verbundenen Veränderungen die eine, welche auch allein vorkommen kann, nämlich der absteigende Wärmeübergang, ohne Verbindung mit der anderen Veränderung und deshalb irreversibel auftritt. Nun wollen wir den Fall ins Auge fassen, daß von den beiden im umgekehrten CARNOT'schen Kreisproceß combinirten Verwandlungen diejenige für sich allein vorkommt, welche dazu im Stande ist, nämlich, wie wir sogleich erkennen werden, die Verwandlung von Arbeit in Wärme. Die andere, der Wärmeübergang zu höherer Temperatur, ist dessen nicht fähig. Kommen beide mit

einander verbunden vor, so ist der Process reversibel und die Entropie der beteiligten Körper bleibt unverändert. Dagegen sind die sogleich zu betrachtenden, isolirt auftretenden Verwandlungen von Arbeit in Wärme, irreversibel und durch sie wächst die Entropie. Wir müssen nämlich weiter berücksichtigen, daß bei allen irdischen Processen Bewegungen niemals ganz ohne Reibung vor sich gehen, und daß bei der Reibung immer Wärme erzeugt wird auf Kosten von anderer, mechanischer Arbeit. Es entsteht also neue Wärme in irgend einem Körper von einer bestimmten Temperatur  $\vartheta$ , es wird ihm dadurch ein Quantum  $dQ$  neu zugeführt, und um dieses  $dQ$  dividirt durch  $\vartheta$  wird die Entropie des Körpers vermehrt. So bei allen Processen der Reibung und reibungsähnlichen Vorgängen, z. B. beim Phänomen der elastischen Nachwirkung. Diese tritt auf bei elastischen Körpern, nachdem sie eine Formänderung erlitten haben, zu deren Hervorbringung man die elastischen Kräfte überwinden, also eine gewisse Arbeit ausüben mußte. Läßt man dann mit dem äußeren Zwange nach, so bewegt sich der Körper in seine früheren Formen zurück, wobei jetzt seine elastischen Kräfte active Arbeit leisten können. Nun zeigt sich aber bei einem festen Körper, daß die elastischen Kräfte in Folge der Deformation vorübergehend kleiner werden, so daß er beim Rückgang sein Gleichgewicht findet in einer Stellung, welche von der früheren Lage abweicht, und zwar in demselben Sinne, in welchem die erzwungene Deformation abwich, und um so stärker, je länger diese dauerte. Dies bezeichnet man als elastische Nachwirkung. Beim Rückgang leisten die elastischen Kräfte nicht wieder die volle Arbeit, welche beim Hingang gegen sie aufgewendet wurde. Es tritt also Arbeitsverlust ein. Wenn man dergleichen Deformationen wiederholt schnell hinter einander vornimmt, so zeigt sich auch leicht erkennbar, daß Wärme entwickelt wird, wie bei der Reibung. Diese Erscheinungen sind also ähnlich Phänomenen, welche man zu erwarten hätte, wenn innere Reibungen zwischen den Molekeln vor sich gehen, die ja bei den Dehnungen ihre Lage gegen einander wechseln müssen.

Eine äußere Kraft  $x$ , repräsentirt durch ein angehängtes Gewicht, bringt an einem elastischen Faden von der ursprünglichen Länge  $l_0$  eine Verlängerung hervor, die  $x$  proportional ist. Das Gewicht  $x$ , welches den Draht bis zur Länge  $l$  ausdehnt, wurde senkrecht zu dessen Längsrichtung am Endpunkte graphisch abgetragen (Figur 31); dann ist die zu variablem  $l$  gehörige  $x$ -Kurve eine gerade Linie. Die Arbeit, welche die Schwere bei der Zunahme der Dehnung um  $dl$  leistet, ist gleich  $x dl$ ; die Arbeit bei der Dehnung, beginnend von der Länge  $l_0$  mit dem Endpunkte  $A$  bis zu einer Länge  $l'$  mit dem Endpunkte  $B$ ,

ist daher dargestellt durch den Flächeninhalt des Dreiecks  $ABC$ . Wird nun das angehängte Gewicht  $x$  wieder vermindert, so zieht sich der Faden zusammen und leistet dabei Arbeit gegen die Schwere. Wäre er vollkommen elastisch, so würde er dabei ebenso viel Arbeit leisten, als bei der Dehnung die Schwere gegen ihn geleistet hat. In Folge der elastischen Nachwirkung zieht er sich aber nicht auf seine ursprüngliche Länge zurück, sondern etwa nur bis zum Endpunkte  $D$ ; dabei leistet er gegen die Schwere eine Arbeit, die durch das Dreieck  $BCD$  repräsentirt ist. Die von der Schwere bei der Spannung des Fadens geleistete Arbeit  $ACD$  erscheint also bei der Entspannung des Fadens nicht wieder. Sich selbst überlassen zieht sich der Faden allmählich in die Länge  $l_0$  zurück, ohne dabei jedoch Arbeit zu leisten, da er ja unbelastet ist. Dabei erscheint aber eine dem Arbeitsverlust  $ACD$  äquivalente Wärmemenge in ihm.

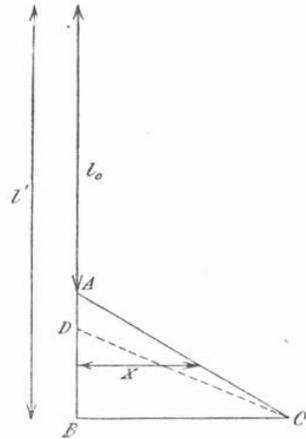


Fig. 31.

Bei den Flüssigkeiten tritt nicht in diesem, aber doch in ähnlichem Sinne die sogenannte innere Reibung auf, als ein Widerstand, der gegen jede Bewegung wirkt, sowohl bei tropfbaren Flüssigkeiten als auch bei Gasen. Bei letzteren macht sich ferner deutlich merkbar, daß bei den Bewegungen auch immer Veränderungen der Dichtigkeit eintreten und deshalb Temperaturänderungen, welche theilweise durch Leitung ausgeglichen werden. Nachweisbar rührt ein Theil der Dämpfung des Schalles davon her, daß in den dichteren Theilen der Welle eine höhere Temperatur herrscht, als in den verdünnten Theilen, und daß ein Ausgleich dieser Differenzen eintritt namentlich durch Vermittelung der Wände, wenn die Schallbewegung in einer engen, Wärme leitenden Röhre vor sich geht. In schwächerer Weise kommt dies natürlich auch zu Stande bei den freien Schwingungen, obgleich da der Temperatúraustausch im Verhältniß zur Schwingungszeit beim Schalle sehr langsam vor sich geht und deshalb relativ sehr kleinen Einfluß hat. — Bei den elektrischen Processen haben wir ebenfalls einen im großen Maßstabe Wärme erzeugenden Vorgang, das ist der Widerstand für alle Elektrizitätsbewegungen in den leitenden Körpern. Die Isolatoren zeigen ferner ähnliche Vorgänge wie die der elastischen Nachwirkung; wenn ein Isolator eine Weile elektrischen Kräften ausgesetzt war, so zeigt sich nach Beseitigung derselben doch eine gewisse Ladung, welche sich außerordentlich langsam verliert; es bleibt also ein Theil der in ihm hervorgebrachten Veränderung, der

dielektrischen Polarisierung, noch nachher längere Zeit bestehen. — In allen diesen Fällen wird Wärme neu erzeugt in den Körpern, und deren Entropie vermehrt um den Betrag des neu geschaffenen Wärmequantums, jedes dividirt durch die Temperatur, bei welcher es entsteht.

Jetzt kennen wir also Wärmeleitung und Strahlung, Reibung und reibungsähnliche Prozesse, alle irreversibel, durch welche die Summe der Entropien der insgesamt betrachteten Körper wächst. Niemals aber kann sie vermindert werden durch die Gesammtheit aller gleichzeitig vor sich gehenden Prozesse. Und auch bei denjenigen Uebergängen, welche wir bisher als reversibel bezeichnet haben, müssen wir bedenken, daß genau genommen keiner derselben vollständig reversibel sein kann. Denn wir müssen um Wärme überzuleiten eine Temperaturdifferenz haben, so klein wie wir wollen, wenn der Proceß immer langsamer werden darf; aber es muß doch eine Temperaturdifferenz da sein. Jede solche Ueberleitung giebt daher eine Vermehrung der Entropie, zwar nur eine sehr kleine und zu vernachlässigende, die aber doch nicht absolut gleich Null ist.

§ 59. Mechanische Arbeitsvorräthe verhalten sich wie Wärmemengen von unendlich hoher Temperatur. Fortschreitende Beschränkung der Verwandelbarkeit der Energie.

Wir wollen nun endlich auch andere Quanta der Energie, die noch nicht die Natur der Wärme haben, aber jederzeit etwa durch Reibung in Wärme übergeführt werden können, gemessen denken durch die Wärmemengen, die ihnen äquivalent sind. Gegenüber der Wärme bieten diese anderen Formen der Energie aber einen wesentlichen Unterschied dar. Wir kennen da also z. B. potentielle Energie in der Form gehobener Gewichte, welche herabfallen können, wobei jene in lebendige Kraft bewegter Massen umgesetzt wird, die sich wieder in potentielle Energie zurück verwandeln kann, wie im fortgesetzten Wechsel beim schwingenden Pendel. Auch die elastischen Kräfte einer gespannten Feder oder andere Arbeitskräfte können benutzt werden, die gefallenen Gewichte wieder in die Höhe zu heben. Alle diese Arbeitsvorräthe können vollständig nutzbar gemacht und in andere Arbeitsformen übergeführt werden. Ein gehobenes Gewicht können wir benutzen, um jede Art von Maschine zu treiben und in Bewegung zu setzen; wir können mit seiner Hilfe irgend welche Arbeiten, irgend welche Verrichtungen zu uns erwünschten Zwecken ausführen. Alle jene

Energievorräthe sind allgemein zu gebrauchende Triebkräfte. Wir können unter anderem auch Wärme durch sie erzeugen; durch das gehobene Gewicht z. B., indem wir es gegen eine hemmende Reibung herabsinken lassen. Aber wir können durch die gewonnene Wärme nicht wieder unbedingt das Gewicht auf seine volle ursprüngliche Höhe heben, oder einen ähnlichen, vermittelnden Proceß einleiten, durch welchen die ganze Wärme wieder in mechanische Arbeit verwandelt würde. Das können wir nur unter der einen Bedingung, daß die Verwandlung von Arbeit in Wärme nicht durch Reibung oder ähnliche Prozesse, sondern unter Vermittlung einer thermomechanischen Maschine geschieht, welche reversible Kreisprocesse liefert, bei denen, wie bei CARNOT's umgekehrtem Proceß, gleichzeitig auch ein bestimmtes anderes Wärmequantum aus einem kühleren in ein heißeres Reservoir übergeht. Geschieht aber die Verwandlung von Arbeit in Wärme durch Reibung, so kann von dieser neu geschaffenen Wärmemenge immer nur ein Theil wieder als Arbeit zurückgewonnen werden, und zwar durch Ueberführung auf niedrigere Temperatur höchstens der durch (65) gegebene Bruchtheil.

Diese Ueberlegungen machen es nun möglich, auch die übrigen Arbeitsvorräthe, welche in der Welt existiren, unter den Begriff der Entropie zu bringen. Wir müssen nur diejenigen, welche noch nicht in Wärme übergeführt worden sind, als solche Wärmevorräthe betrachten, deren Nenner im Ausdruck für die Entropie (68 a), nämlich die betreffende Temperatur, noch unendlich ist. Denn Wärmemengen, entnommen einer Quelle von unendlich hoher Temperatur ( $\mathcal{Q}_1 = \infty$ ), würden nach (65) bei Ueberführung zu einem Refrigerator von irgend einer endlichen Temperatur  $\mathcal{Q}_0$  sich ganz in mechanische Arbeit verwandeln lassen. In dieser Weise können wir auch alle anderen Arbeitsvorräthe, die uns die Naturkräfte gewähren und die wir in der Welt vorfinden, hineinrechnen in den allgemeinen Ausdruck für die Entropie, zu dem sie vorläufig einen Beitrag gleich Null liefern. Aber wenn Bewegungen vorkommen, bei welchen Reibung stattfindet, und analoge Aenderungen, so wird die entwickelte Wärme einen positiven Beitrag zur Entropie liefern und diese wird wachsen. Der Name der Entropie ist ihr auch in diesem Sinne von CLAUSIUS gegeben worden, daß alle anderen Vorräthe von Energie frei verwandelbar sind, aber zum Theil durch Reibung und Wärmeentwicklung übergeführt werden können in eine Art gebundenen Zustandes mit nur bedingter Verwandelbarkeit, in welchem wir diejenige Energie kennen, welche durch die Wärme repräsentirt

wird. Die Gesamtentropie der Welt nimmt also fortwährend durch solche Ueberführungen zu; ihr Zuwachs ist der bestimmte mathematische Ausdruck, das quantitative Mafß aller derjenigen Aenderungen, durch welche die freie Verwandelbarkeit der Energie herabgesetzt wird. Die Entropie mißt die „Dissipation“ der Energie.

Alle Vorgänge, welche die Entropie vermehren, sind irreversibel; sie lassen sich niemals wieder vollständig aufheben, wenn sie einmal eingetreten sind, auch nicht durch irgend welche Complicationen dazwischen geschraubter Apparate, so viel wir wenigstens wissen. Daraus geht nun eine sehr merkwürdige Folgerung hervor über den Ablauf der Naturprocesse. Die Temperaturgegensätze zwischen den verschiedenen Körpern der Welt gleichen sich unwiderruflich aus durch Leitung und Strahlung der Wärme; an allen frei verwandelbaren Formen der Energie zehrt fortdauernd Reibung oder reibungsähnliche Processe, die sie allmählich in Wärme überführen, so daß also alle Vorgänge darauf hinauslaufen, daß die Welt fortdauernd genähert wird einem Zustande des Temperaturgleichgewichtes und einer Zerstörung aller anderen Energieformen außer der Wärme, in die sie alle übergehen.

In der That sehen wir auch an kosmischen Massenbewegungen Reibungen zehren. Es giebt Kometen, deren Energie, wie die Abnahme der großen Axe ihrer Bahn beweist, fortschreitend kleiner wird: durch den Einfluß eines ihrer Bewegung widerstehenden Mittels im Weltraum. Ferner bringt die Fluthwelle an der festen Erdoberfläche Reibung hervor, durch welche die Rotation der Erde um ihre Axe verlangsamt werden muß. Dies muß (in unermesslich langer Zeit) dazu führen, daß die Erde sich in derselben Periode einmal um ihre Axe dreht, in welcher der Mond einmal die Erde umkreist; denn dann ändert der Fluthberg nicht mehr seine relative Lage gegen die feste Erde. Die analoge Verlangsamung

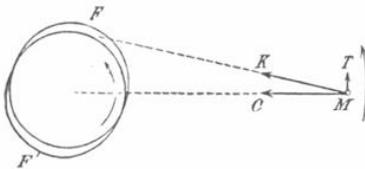


Fig. 32.

der Rotation um die eigene Axe hat sich beim Monde selbst bereits vollzogen in Folge der von der Erde bei ihm zu denjenigen Zeiten hervorgerufenen Fluthwelle, zu welchen er noch flüssig war; jetzt fallen Rotationsdauer um die eigene Axe zusammen mit der Umlaufzeit um die Erde. Einen entsprechenden Energieverlust muß die Fluth bei allen Weltkörpern mit nachgiebiger Substanz erzeugen. — Die Fluth bringt aber auch noch einen Ausgleich vorhandener Bewegungsdifferenzen durch einen conservativen Vorgang, ohne Energieverlust, hervor. Das Wasser muß Zeit haben zum Strömen und in Folge dessen befindet sich der Fluthberg  $F$  in Figur 32 jedesmal an Stellen der Erdoberfläche, die schon über den dem Monde  $M$  zunächst liegenden Punkt hinaus sind. (Die Rotation erscheint von Norden her gesehen wie in der Figur umgekehrt wie der Uhrzeiger.) Zu der centralen Attraction der übrigen

Erdmasse auf den Mond kommt in Folge dessen von der Fluthwelle her noch eine schräge Kraft  $K$ , von welcher eine centrale Componente  $C$  sich zu der Attraktion der übrigen Masse addirt, während außerdem noch eine tangential Componente  $T$  auftritt. Bei dieser Ueberlegung ist für die Richtung von  $T$  der dem Monde zugekehrte Fluthberg  $F$ , weil näher, als der abgekehrte  $F'$ , ausschlaggebend. Die Componente  $T$  wird den Umlauf des Mondes um die Erde so lange beschleunigen, bis seine Periode gleich geworden ist dem durch die Fluthreibung verlängerten Erdentag.

Das Ende müßte sein, daß das Weltall in Ruhe kommt und keinerlei Arbeitsvorräthe mehr hat, um noch Veränderungen zu bewirken als allein die Wärme, welche schließlic auch keine weiteren Veränderungen mehr bewirken kann, sobald sie gleichmäfsig vertheilt ist und alle Theile des Weltalls gleiche Temperatur erlangt haben. Diese überall gleiche Temperatur würde wahrscheinlich sehr nahe dem absoluten Nullpunkt liegen, weil in dem gegenwärtigen Zustande unseres Weltsystemes, so weit wir es kennen, fortdauernd grose Quanta von Energie hinausgehen durch Licht- und Wärmestrahlung von den begrenzten ponderablen Körpern, von den cosmischen Massen, in den leeren Aetherraum, von welcher Energie wir nicht wissen, daß sie durch irgend welche uns bekannte Processe zum Rückkehren gebracht werden könne, sondern sie scheint hinaus zu gehen in den unendlichen Raum auf Nimmerwiedersehen. Dieses gemeinsame Ende kann allerdings erst in unendlich langen Zeiten erreicht werden; denn der Fortschritt wird immer langsamer und langsamer werden, je mehr die größeren freien Energievorräthe, die ursprünglich vorhanden waren, irreversibel aufgezehrt sind, und je näher das Weltall schon dem Temperaturgleichgewicht gekommen ist. Es wird also zunächst zu erwarten sein eine allgemeine Abnahme der jähren und gewaltigen Processe, welche meistens entweder durch grose Temperaturgegensätze hervorgerufen werden, oder durch Zerstörung anderer Energieformen ihrerseits erst grose Temperaturgegensätze hervorrufen, wie das z. B. bei der Collision zweier cosmischen Massen geschehen könnte.

#### § 60. Irreversible nicht-thermische Processe. Die Wärme als ungeordnete Bewegung.

An die thermischen Processe, die wir bisher betrachtet haben, schliessen sich nun aber noch eine Reihe anderer irreversibler Processe an, und die Ausdehnung unserer Betrachtungen auf diese wird uns zur Erkenntniß führen, weshalb die Wärme eine nicht

frei verwandelbare Form der Energie ist. Ein derartiger Proceß ist zunächst meistens die Mischung chemisch differenter Massen. Das können wir am deutlichsten erkennen bei Gasen. Wenn wir zwei verschiedene Gase durch eine z. B. aus unglasirtem Thon bestehende Scheidewand trennen, so geht Diffusion zwischen ihnen vor sich, bei welcher eines der Gase leichter hindurchgeht durch die Poren der Scheidewand und daher schneller etwa in das Innere eines porösen Gefäßes hinüber zu bringen ist, als das in ihm ursprünglich vorhandene andere Gas herausdringt. Dadurch wird der Druck im Innern erhöht und in Folge dessen können z. B. Wassersäulen gehoben werden, wie das bei den bekannten Versuchen über Diffusion der Gase immer demonstriert wird. Bei der Vermischung zweier anfangs reiner und von einander isolirter Gase kann also eine gewisse mechanische Arbeit geleistet werden. Dasselbe gilt auch von der Mischung chemisch differenter Flüssigkeiten, welche ebenfalls in einer Weise vollzogen werden kann, daß dabei Flüssigkeitssäulen gehoben, also mechanische Arbeit verrichtet wird. (Alter Versuch über Osmose.) Diese Möglichkeit geht aber offenbar verloren, wenn man, sei es die anfangs besprochenen Gase, sei es die nun erwähnten Flüssigkeiten direct mit einander mischt, ohne sie zum Diffusionsversuch zu gebrauchen. Wir müssen also daraus schließen, daß eine solche Vermischung differenter Stoffe im Allgemeinen als ein irreversibler Proceß betrachtet werden muß. Nach einer solchen haben wir in der That keine anderen Mittel, die beiden Bestandtheile wieder von einander zu scheiden, als chemische Kräfte, und die Untersuchung der betreffenden chemischen Vorgänge zeigt dann, daß sie ebenfalls Arbeit verzehren. Das kann im Einzelnen erst später aus einander gesetzt werden, wenn wir von den Eigenschaften der Lösungen handeln. Aber das können wir schon jetzt erkennen: wenn die mechanische Arbeit, die bei der Diffusion zweier Gase, oder der Osmose zweier Flüssigkeiten gewonnen werden kann, auch wirklich gewonnen wird, so kann sie nachher auch die chemische Energie liefern, um die Bestandtheile wieder zu trennen; der Proceß ist also reversibel. Wird die Möglichkeit der Arbeitsgewinnung bei der Vereinigung aber nicht ausgenutzt, wie es z. B. bei der einfachen Mischung verabsäumt wird, so ist der Proceß irreversibel.

Dann wäre weiter hier zu erwähnen diejenige Art der Wärme- oder Lichtstrahlung, bei welcher die Strahlen ganz unregelmäßig von matten Körpern mit rauher Oberfläche zurückgeworfen werden, die sogenannte diffuse Reflexion des Lichtes und der Wärme. —

Wir wissen, daß die Strahlen, die ein leuchtender Punkt von hoher Temperatur aussendet, sich regelmäÙig nach allen Richtungen im Raume verbreiten, gleichmäÙig nach allen Seiten einer Kugel. Lassen wir einen Theil auf Sammellinsen oder Hohlspiegel auffallen, so können wir diesen Theil in einem Punkte vereinigen. Die Intensität in diesem Punkte ist dann gleich dem Bruchtheil der Gesamtstrahlung, welche auf die Oberfläche der Sammelapparate auftrifft. Die ganze Strahlung würden wir sammeln können, wenn wir einen vollständig geschlossenen Spiegel (Ellipsoid) herstellen, der alle vom leuchtenden Punkte (dem geometrischen Brennpunkt) ausgehenden Strahlen in einem vollkommenen Brennpunkt (dem anderen geometrischen) wieder vereinigt; in diesem muß dann bei einem vollkommenen Spiegel dieser Art die Intensität der Strahlung dieselbe sein, wie in dem leuchtenden Punkte. In einem solchen vollkommenen Focus würden wir dann auch wieder die ursprüngliche Helligkeit des Lichtes erhalten, und ohne Zweifel auch dieselbe Dichtigkeit und Intensität und „Helligkeit“ der Wärmestrahlen, was übrigens noch nicht streng untersucht ist. Wir würden also in limine wieder dieselbe Temperatur erreichen können, welche der emittirende Punkt hat. Denn nur dann, wenn im Focus eine ebenso hohe Temperatur herrscht, wie die Strahlenquelle hat, kann Gleichgewicht zwischen Ein- und Ausstrahlung herrschen. Das läÙt sich als ideale Grenze denken, wenn wir auch bei unseren Apparaten gewöhnlich geometrisch beschränkt sind in der Sammlung auf nur kleine Bruchtheile der gesammten, nach allen Seiten hingehenden Ausstrahlung. — Anders aber, sobald die Spiegelung unvollkommen ist; und das ist im höchsten Grade bei Flächen, welche „rau“ sind durch eine Menge kleiner UnregelmäÙigkeiten, welche in Folge dessen keine regelmäÙige Zurückwerfung aller Strahlen mehr geben und diese nicht mehr alle in einem Punkte vereinigen können. Vielmehr giebt jede UnregelmäÙigkeit der Oberfläche eine abweichende Richtung der reflectirten Strahlen. Wir werden vielleicht mit den übrig bleibenden, regelmäÙig reflectirten Strahlen noch ein Bild des leuchtenden Punktes entwerfen können, in welchem aber immer nur ein Theil der auf den matten Spiegel auffallenden Strahlen vereinigt wird. Auch mit einer allseitig die Lichtquelle umschließenden derartigen Fläche können wir niemals wieder in einem Brennpunkte denselben Helligkeitsgrad erreichen, wie ihn der leuchtende Punkt besitzt. Für die unregelmäÙig, diffus reflectirten Strahlen ist die Möglichkeit verloren gegangen, sie wieder vollständig in einem Focus zu vereinigen. Ganz ebenso verhält es sich

mit Strahlen, die durch matte Flächen hindurchgegangen und durch unregelmäßige Brechung diffus geworden sind. In der vollkommenen Reflexion hatten wir ein Mittel, die von der emittirenden Quelle ausgehenden Strahlen wieder alle zu sammeln und die ausgestrahlte Wärmemenge wieder vollständig auf die ursprüngliche Temperatur zurückzubringen. Diese Möglichkeit ist aber verloren, sobald die Strahlen verzettelt sind dadurch, daß man sie hat diffus werden lassen; dann kann man sie nicht wieder sammeln in einem Focus von ebenso hoher Temperatur wie die Strahlenquelle.

Das Gemeinsame der Mischung zweier Substanzen und des Diffuswerdens einer Strahlung ist, daß in beiden Fällen eine Ordnung zerstört wird, welche ursprünglich geherrscht hat. Die beiden Gase oder die beiden Flüssigkeiten, bezw. Lösungen sind ursprünglich jedes in sich gleichartig; in dem einen Gefäß befindet sich ursprünglich nur die eine Substanz, in dem anderen nur die andere. Sobald wir sie mit einander gemischt haben, ist das Gemisch in Bezug auf die Möglichkeit, seine Energie nutzbar zu gewinnen, nicht mehr gleich den beiden isolirten Substanzen; durch die irreversible Mischung wächst die Entropie. Eine Strahlenmasse, welche sich ursprünglich in einfacher geometrischer Ordnung fortpflanzte, wird nach Reflexion an einer völlig matten Fläche aus Einzelstrahlen bestehen, die sich gänzlich zerstreut nach allen Richtungen hin mit gleicher Intensität durch einander bewegen; die ausgestrahlte Wärmemenge kann nicht wieder in der ursprünglichen Temperaturhöhe gesammelt werden; auch hier ist durch einen irreversiblen Proceß die Entropie vermehrt worden. Diese beiden Beispiele machen es sehr wahrscheinlich, daß wir es bei dem Uebergange anderer Energieformen in Wärme ebenfalls mit einem Verluste an Ordnung zu thun haben.

---

In dieser Beziehung müssen wir in der Natur unterscheiden zwischen geordneten und ungeordneten Bewegungen. Außer der Bewegung einer ausgedehnten Masse als Ganzes sind geordnete Bewegungen ihrer einzelnen Theile solche, wie wir sie kennen von der Bewegung der Wasserwellen, der Schallbewegung, auch den Bewegungen des Lichtes und der Wärmestrahlen, so lange sie sich in bestimmten Wellenflächen ausbreiten. Da können wir die mathematischen Gesetze finden für die räumliche Vertheilung der Geschwindigkeiten und können die Verschiebungen angeben, welche die einzelnen Theile erlitten haben. Dergleichen Bewegungen können wir als geordnete bezeichnen, deren hervorstechender

Charakter der ist, daß die Bewegungen zweier benachbarter Theilchen einander um so ähnlicher sind, je näher sie benachbart sind. Dann werden Verschiebungen und Geschwindigkeitskomponenten der einzelnen Theilchen continuirliche Functionen der Coordinaten und der Zeit. Außerdem ist aber eine andere Art der Bewegung denkbar, wie sie z. B. in einem Mückenschwarm vorkommt, gebildet von vielen einzelnen Thieren, deren jedes unabhängig von den anderen seinen Weg im Raume verfolgt und die durch einander fliegen nach allen Richtungen des Himmels mit den verschiedensten Geschwindigkeiten. Eine solche Bewegungsweise würde als eine ungeordnete zu bezeichnen sein, bei welcher die benachbarten Theilchen keinerlei Aehnlichkeit in Gröfse und Richtung ihrer Bewegung und ihrer Verschiebung gegen eine etwaige Mittellage zu haben brauchen. Da können wir die Bewegung eines einzelnen Theilchens nicht ausdrücken durch eine bestimmte Function der Coordinaten und der Zeit; höchstens würden wir im Stande sein, einen mittleren Werth anzugeben für irgend eine Function der Bewegung, welche nicht nach der Richtung unterschieden werden muß. Z. B. könnte auch bei dem Mückenschwarm die mittlere lebendige Kraft der Thiere angegeben werden. Das sind also zwei wesentlich verschiedene Arten der Bewegung.

Auf die Untersuchung der geordneten Bewegungen war man schon lange geführt worden und in der Fähigkeit fortgeschritten, sie mathematisch darzustellen. Dagegen können wir unmöglich eingehen auf eine vollständige Darstellung einer ungeordneten Bewegung eines Haufens von Theilchen, zumal wenn deren Zahl ungeheuer groß ist. Wir müssen verzichten, die Bahn jedes einzelnen Punktes anzugeben, da wir ja noch nicht einmal im Stande sind, auch nur die Bewegung dreier gravitirender Massenpunkte im Raume vollständig auf ihren mathematischen Ausdruck zurückzuführen. Wir müssen erst nach denjenigen Gröfsen suchen, durch welche wir den Charakter einer solchen Bewegung bis zu einem gewissen Grade wenigstens angeben können.

Jetzt sehen wir, daß die Verwandlung von geordneter Bewegung in ungeordnete ganz analog ist der diffusen Zerstreung regelmäfsiger Strahlen und der Mischung gesonderter, verschiedener Substanzen. Aus dieser nahe liegenden Analogie ist es höchst wahrscheinlich geworden, daß die Verwandlung anderer Energieformen in Wärme eine solche von geordneter Bewegung in ungeordnete ist, und daß wir es bei der Wärmebewegung wesentlich zu thun haben mit einer ungeordneten Bewegung der kleinsten

Theilchen, der Atome und Molekeln der ponderablen Körper. Diese Vorstellung läßt sich wenigstens für eine Classe der Körper, für die Gase, bis zu einer bestimmten physikalischen Hypothese ausbilden, nämlich zu der Annahme, die Wärmebewegung der Gase bestehe in einer sehr schnellen ungeordneten Hin- und Herbewegung der Molekeln, wobei sie während des größten Theiles der Wege, die sie zurücklegen, unbeeinflusst sind durch Kräfte, die von Nachbarmolekeln ausgehen, und sie mit letzteren nur von Zeit zu Zeit zusammenstoßen und zurückprallen; beziehlich auch an eine begrenzende Wand anprallen und von ihr zurückgeworfen werden. Aus dieser Hypothese kann man einen großen Theil der Eigenschaften der Gase wirklich herleiten.

Allgemein wäre die Unmöglichkeit, Wärmebewegung wieder völlig zurückzuführen in eine geordnete Bewegung, nach dieser Voraussetzung nur dadurch bedingt, daß wir gänzlich außer Stande sind, diese vollkommen ungeordnete Bewegung so ungeheuer vieler Atome, wie sie schon in einem erwärmten Naturkörper von nur mäßiger Ausdehnung vorhanden sind, wieder zu ordnen. Das übersteigt die Grenzen unseres Könnens. Ebenso wenig haben wir hinreichend feine Beobachtungsmittel, um aus dem Gemisch zweier sehr feiner Pulver die einzelnen Körnchen herauszusuchen, noch irgend welche Zangen, um sie zu sondern. [Wir können uns unter Umständen helfen durch Anwendung von Lösungsmitteln; aber die Theorie der Lösungen zeigt uns, daß wir dann zur Trennung des löslichen Körpers vom Lösungsmittel hinterher wieder chemische Arbeit verbrauchen müssen.] Das Hinderniß, die Unordnung in diesen Fällen wieder zu ordnen, ist von einer solchen Art, daß wir es nur betrachten können, als in den beschränkten Hilfsmitteln der menschlichen Natur gelegen. Wir können auf die in Wärmebewegung begriffenen Körper nur dadurch einwirken, daß wir Zustandsänderungen an ihnen hervorbringen, welche die ganze Ausdehnung dieser Körper betreffen, und welche eben deshalb auch nicht diejenigen Molecularbewegungen, welche nach einer bestimmten Richtung hingehen, anders beeinflussen können als die, welche nach einer anderen Richtung erfolgen.

In allen anderen Fällen der Mechanik, in denen wir das Spiel der uns bekannten Naturkräfte betrachten, zeigt sich, daß die Bewegung sowohl rückwärts wie vorwärts gehen kann; das bezieht sich namentlich auf die conservativen Kräfte, deren Wirkungsweise wir vollständig kennen. Wir können bei ihnen die Umkehr auch wirklich ausführen; wir brauchen nur in der Endlage des Systems

die sämtlichen Geschwindigkeiten, welche die einzelnen Punkte erreicht haben, ihrer Richtung und ihrer Größe nach absolut umzukehren. Dann wird ein conservatives System vollständig rückwärts laufen, und alle vorausgegangenen Stadien würden zu ihrer Zeit wieder eintreten. Das ist aber nur erreichbar, so lange wir nur eine endliche Anzahl von bewegten Punkten zu unterscheiden haben, so daß wir für jeden einzelnen derselben die genau rücklaufende Bewegung mit derselben Geschwindigkeit finden können. Wenn wir auch alle Bewegungen aller Atome im Weltall rückläufig machen könnten, so würde der Ablauf eines jeden Vorganges, alles was bisher geschehen, nun rückwärts erfolgen, die Geschichte müßte rückwärts gehen, und wir würden auf die physikalischen Anfangszustände in der Geschichte der Erde zurückkommen. Aber das können wir nicht, ebenso wenig, wie wir die Bewegung der Atome wieder ordnen können. Während also die Bewegungen in conservativen Systemen mit angebbarer Zahl einzelner Theile reversibel sind, sind die in Wärmebewegung auslaufenden Vorgänge irreversibel. Aber es ist immer wieder der eigenthümliche Charakter der Schwierigkeit hervorzuheben; soweit wir erkennen können, liegt sie nicht in der Natur der physikalischen Prozesse oder der wirkenden Kräfte, sondern sie liegt nur in dem Mangel unserer Hilfsmittel, mit denen wir zurückwirken können auf die Natur.

---

Es fragt sich aber, ob nicht anderweit in der Natur Mittel vorhanden sind, durch welche die Wärmebewegung geordnet werden kann. Vielleicht könnte eine genauere Untersuchung der geologischen Prozesse ergeben, daß in früheren Epochen der Erde Fälle vorgekommen sind, wo Bewegungen, die in Wärme übergeführt waren, wieder zurückverwandelt wurden. Namentlich aber knüpft sich ein Zweifel über die ausnahmslose Gültigkeit des CARNOT'schen Satzes an die Structur der organischen Körper. Diese ist eine viel feinere als die von allen unorganischen Bildungen, welche wir herstellen können. Die in den thierischen und pflanzlichen Geweben vorhandenen porösen Membranen, Zellen und Zellennetze können möglicher Weise Siebe enthalten, durch welche nur eine gewisse Art von Atomen durchgehen kann, während die anderen zurückgehalten werden. Solche „halbdurchlässige“ Membranen sind anderweitig bekannt; sie sind im Stande die beiden Bestandtheile eines Gemisches wieder von einander zu trennen. Es wäre principiell durchaus nicht unmöglich, daß in den organischen

Körpern auch Membransiebe vorkämen, durch welche nur Atome, die in der einen Richtung sich bewegen, hindurchgehen können, während die Bewegungen nach der anderen Seite durch eine ventilartige Vorrichtung aufgehalten werden. Die Atome, die von der einen Seite an eine solche Membran stoßend hindurchgelassen werden, ertheilen der jenseitigen Masse ein Bewegungsmoment in einer bestimmten Richtung und vermehren dasselbe fortdauernd; es geht nicht wieder verloren, da keine Atome ihnen entgegen durch die Membran zurückgehen können. Wenn dies der Fall wäre, so würde damit Wärmebewegung wieder geordnet und eine Durchbrechung des CARNOT'schen Gesetzes möglich sein.

Allerdings ist eine solche Ordnung der Wärmebewegung noch nicht nachgewiesen; aber man hat doch etwas gefunden, was vielleicht eine sichtbare, directe Folge der Wärmebewegung ist, die sogenannte BROWN'sche Molecularbewegung. In den feinen Zellen der organischen Gewebe kann man erkennen, das Partikelchen von äußerster Kleinheit, die an der Grenze unseres mikroskopischen Sehens liegen und die wir schon nicht mehr ganz deutlich unterscheiden können, sich unregelmäßig hin und her bewegen, und zwar um so lebhafter, je kleiner diese Theilchen sind. Diese müssen zwar noch sehr viel größer sein als die Atome, aber doch immerhin schon so klein, daß es denkbar wäre, daß die Atome mit ihren zum Theil außerordentlich großen Geschwindigkeiten gelegentlich auch einmal eine Gesamtwirkung hervorbringen, welche einem jener größeren Körperchen einen Anstoß geben, durch welchen es nach einer Richtung hinfliegt. Diese erkennbare Bewegung wäre dann eine unmittelbare Folge der Wärmebewegung. Ferner kommen bei den niederen Pflanzen Vegetationsprocesse vor, für die wir eigentlich keine Kraftquelle anzugeben wissen; es wachsen manche Pilze und vergrößern ihre Substanzmenge im Dunkeln, wo die sonst durch das Licht den Pflanzen gewährte Kraftquelle der chemischen Processe fortfällt. Da stößt dann die Frage auf, ob die Kraft nicht dadurch gewonnen wird, daß diese Pflanzen die Wärmebewegung ordnen, die in den feuchten Theilen ihrer Gewebe stattfinden.

Das sind jedoch nur Vermuthungen, keine Thatsachen. Aber man muß sich doch über den besonderen Charakter der Schwierigkeit der Verwandlung von Wärme in Arbeit klar werden, und da zeigt uns die nähere Betrachtung der irreversiblen Processe, daß diese Schwierigkeit darin begründet ist, daß wir Menschen nicht

die Mittel haben, die Wärmebewegung zu ordnen, weil wir die einzelnen Atome nicht anpacken können. So können wir die beschränkte Verwandelbarkeit der Wärmeenergie begreifen.

---

#### Fünftes Kapitel.

#### Eine Anwendung des Entropiebegriffes.

---

#### § 61. Theorie der thermoelektrischen Phänomene.

Wir wollen nun die Erscheinungen der Thermoströme vom Standpunkte der mechanischen Wärmetheorie aus betrachten und dabei insbesondere eine fruchtbare Anwendung unserer Kenntniß von den Eigenschaften der Entropie machen. Die Thatsache, von der wir ausgehen, ist die, daß wenn zwei verschiedene Metalle, z. B. Wismuth und Antimon, an zwei Stellen so zusammengelöthet sind, daß sie einen geschlossenen Kreis bilden, daß dann, wie SEEBECK fand, ein „Thermostrom“ entsteht, wenn die eine Löthstelle eine höhere Temperatur hat, als die andere. Und zwar geht in dem erwähnten Falle an der wärmeren Löthstelle der positive Strom vom Wismuth zum Antimon; an der kälteren umgekehrt. Der entstandene Thermostrom kann zur Leistung von mechanischer Arbeit benutzt werden; wir werden später eingehender (§ 69) von der Arbeitsfähigkeit elektrischer Ströme sprechen; es genügt jetzt Folgendes zu wissen.

Von einem Strome von der Intensität  $I$ , erzeugt von der elektromotorischen Kraft  $E$  (beide gemessen in absoluten Einheiten), kann während der Zeiteinheit die mechanische Arbeit  $I \cdot E$  geleistet werden; bei Benutzung des OHM'schen Gesetzes  $IW = E$  für den Widerstand  $W$  des Leitungskreises kann der Werth der Arbeit auch in der Form  $I^2 W$  geschrieben werden. Diese Stromarbeit erscheint, wenn der Strom nicht zu anderweitigen Arbeitsleistungen benutzt wird, im Leitungskreise als entwickelte Wärmemenge, deren mechanisches Äquivalent, wie zuerst JOULE gefunden hat, den obigen Werth hat. Wird nun aber der Strom zur mechanischen Arbeitsleistung benutzt, z. B. durch einen elektromagnetischen Motor, etwa von der in Band I 2 dieser Vorlesungen S. 221 beschriebenen Construction, so tritt in diesem nach den Grundgesetzen der Induction von FRANZ NEUMANN und LENZ eine der stromliefernden entgegengesetzt gerichtete elektromotorische Gegenkraft  $-A$  auf. Indem diese über-

wunden wird, wird die Arbeit  $+ A \cdot I$  pro Zeiteinheit geleistet. Im Allgemeinen wird nun durch einen Strom gleichzeitig sowohl Wärme erzeugt, als mechanische Arbeit geliefert werden können, so daß die insgesamt gelieferte Stromarbeit im Allgemeinen gleich ist pro Zeiteinheit:

$$I^2 W + A \cdot I$$

Würde man in dem gedachten Falle den Anker, d. h. den sich drehenden Magneten des Elektromotors festhalten, so ist  $A = 0$ , und es erscheint nur Wärme im Schließungskreise; läßt man den Anker rotiren und den Motor Arbeit leisten, so wird bei einer idealen<sup>1)</sup> Construction desselben die Gegenkraft  $A$  nahezu der stromliefernden elektromotorischen Kraft  $E$  entgegengesetzt gerichtet, aber gleich, und  $I$  sehr klein werden. Dann verschwindet  $I^2$  gegen  $I$ , die JOULE'sche Stromwärme ist zu vernachlässigen, und es bleibt als Stromarbeit nur die mechanische  $A \cdot I$ .

So kann man sich auch das stromliefernde Thermoelement durch einen Elektromotor geschlossen und die mechanische Arbeit  $I \cdot E$  pro Secunde liefernd denken. Dabei möge man sich die beiden verschieden warmen Löthstellen von einander durch lange dünne Drähte schlechten Wärmeleitvermögens getrennt denken, und auch die Umgebung der ganzen Leitung sich als „adiabatisch“ denken, so daß der Temperatúrausgleich durch bloße Wärmeleitung vernachlässigt werden kann. Wir haben dann ursprünglich in den Metallen an der heißeren Löthstelle eine gewisse Wärmemenge von der höheren Temperatur  $\vartheta_1$ ; in denen an der kühleren eine Wärmemenge von der Temperatur  $\vartheta_0$ . Nach Ablauf einer Secunde haben wir die mechanische Arbeit  $I \cdot E$  gewonnen; wir müssen uns fragen, worin deren Aequivalent verborgen ist. — Da wir die irreversible Erzeugung von Stromwärme und die Wärmeleitung ausgeschlossen haben, werden wir vermuthen dürfen, daß der Proceß ein reversibler sei. Wir werden in der

<sup>1)</sup> Ideal wäre diese Construction nur in dem Sinne, daß bei ihr der Strom keine irreversible JOULE'sche Wärme, sondern nur reversible mechanische Arbeit liefert. Dabei läuft aber wegen der Kleinheit von  $I$  der Motor nur ungemein langsam, und wie alle vollkommen reversiblen Prozesse, würde auch dieser der Arbeitsgewinnung aus Strom unendlich lange Zeit erfordern. In technischem Sinne wäre eine solche Construction also nichts weniger als ideal. Vielmehr würde für die Technik die beste Construction diejenige sein, bei welcher der Motor bei gegebener Stromquelle pro Sekunde die meiste Arbeit liefert, bei welcher also seine Leistung am größten ist. Letzteres ist derjenige Fall, von welchem in Band I. 2 dieser Vorlesungen p. 229 Zeile 15 von unten die Rede ist.

That, statt aus Temperaturdifferenz der Löthstellen Strom zu erhalten, auch aus letzterem erstere erhalten können und zwar folgendermaßen. Drehen wir durch Aufwand äußerer Arbeit den ursprünglich bei gleichtemperirten Löthstellen stromlosen Motor, so wird er zum Stromgenerator; wir können erwarten, daß er dann eine Temperaturdifferenz zwischen den beiden Löthstellen erzeugt, die wiederum hernach einen Thermostrom liefern, den Motor drehen und äußere Arbeit erzeugen könnte. Daß ein Strom von außen in einen Leiterkreis mit anfänglich gleichtemperirten Löthstellen hineingeschickt die eine Löthstelle erwärmt, die andere abkühlt, ist das von PELTIER nachgewiesene Phänomen; und indem wir dieses mit in Betracht ziehen, können wir den ganzen Vorgang nun in folgender Weise verstehen.

Der durch Temperaturdifferenz der Löthstellen erzeugte Thermostrom bringt durch Peltiereffect Abkühlung der heißeren, Erwärmung der kälteren Löthstelle hervor. Der heißeren Löthstelle wird dadurch eine gewisse Wärmemenge  $Q_1$  entnommen, der kälteren eine kleinere Wärmemenge  $Q_0$  zugeführt; die Differenz ( $Q_1 - Q_0$ ) wird in Stromarbeit  $I \cdot E$  verwandelt:

$$Q_1 - Q_0 = I \cdot E$$

Bei dem Hineinschicken eines umgekehrten Stromes kehrt sich auch der Peltiereffect um; diejenige Löthstelle, welche sich zuvor beim Thermostrom abkühlte, wird jetzt wieder erwärmt; die andere, die sich erwärmte, abgekühlt. Die Erwärmung durch Peltiereffect kehrt also ihr Vorzeichen mit der Stromrichtung um; sie ist, wie alle umkehrbaren Stromwirkungen, der ersten Potenz der Stromstärke  $I$  proportional, so lange  $I$  nur klein ist, jedenfalls aber nur von ungeraden Potenzen von  $I$  abhängig, nicht von geraden; während die irreversible JOULE'sche Wärme dem Quadrate der Stromstärke proportional ist. Durch den Peltiereffect entstehen gleichzeitig wieder die früheren thermoelektrischen Kräfte  $E$ , jetzt als Gegenkräfte, welche durch den hineingeschickten Strom  $I$  überwunden werden, wobei der einen (kälteren) Löthstelle die Wärmemenge  $Q_0$  entnommen wird, der anderen (wärmeren) Löthstelle die grössere Wärmemenge  $Q_1$  zugeführt wird, indem die Arbeit des dabei von außen hineingeschickten Stromes  $I \cdot E$  reversibel in Wärme verwandelt und zu  $Q_0$  hinzugefügt wird:

$$Q_1 = Q_0 + I \cdot E$$

Das PELTIER'sche Phänomen tritt zunächst an der Berührungsstelle zweier verschiedener Metalle auf; es fragt sich aber, ob sich

nicht auch die Berührungsstelle zweier verschieden temperirter Stücke desselben Metalles ebenso wie eine Löthstelle verhält, so daß auch sie Sitz einer elektromotorischen Kraft ist und auch an ihr beim Hindurchsenden eines Stromes Wärmezeugung bzw. -absorption stattfindet. Daß dies in der That der Fall sein muß, läßt sich aus den Eigenschaften der Entropie folgendermaßen herleiten. Wenn wir uns einen geschlossenen Kreis von „linearen“ Leitern, etwa Drähten, denken, so können wir irgend eine Stelle durch die von einer bestimmten Stelle aus gerechnete Bogenlänge  $s$  definiert denken. Die in einem Leiterstück  $ds$  entwickelte Peltierwärme sei  $dQ$ . Da nun in Folge der getroffenen Anordnungen alle vorkommenden Prozesse reversibel sind, muß die Entropie des Systems constant bleiben, oder es muß die Summe aller Entropieänderungen gleich Null sein, also nach (68):

$$\sum \left( \frac{dQ}{\vartheta} \right) = 0$$

Die  $\sum$  über alle Teile des Systems kann als Integral über alle Leiterelemente  $ds$  geschrieben werden:

$$\int_s \frac{dQ}{\vartheta} = 0$$

wo das Integral über alle Werte von  $s$  bis zur Rückkehr zum Ausgangspunkte des Leitungskreises zu erstrecken ist. Das Integral kann nur verschwinden, wenn der Integrandus ein vollkommenes Differential einer (eindeutigen) Function von  $s$  ist; und da wir vorhin erkannten, daß die Peltierwärme  $dQ$  der Stromstärke  $I$  proportional ist, können wir also schreiben:

$$\frac{dQ}{\vartheta} = I \frac{d\psi}{ds} \cdot ds$$

wo  $\psi$  eine von  $I$  unabhängige Function von  $s$  ist; oder:

$$dQ = I \cdot \vartheta \frac{d\psi}{ds} \cdot ds$$

Nun ist die algebraische Summe  $\sum dQ$  aller entwickelten Peltierwärmern, wie wir sahen, gleich:

$$Q_1 - Q_0 = I \cdot E$$

wo  $E$  die auftretende thermoelektrische Gegenkraft bedeutet, oder die von der Stromeinheit  $I=1$  in der Zeiteinheit reversibel aus Arbeit producirt Wärmemenge. Bilde ich andererseits  $\sum dQ$  aus

dem als Ausdruck des zweiten Hauptsatzes gefundenen obigen Werthe von  $dQ$ , so folgt bei Weglassung von  $I$ :

$$E = \int_s \vartheta \frac{d\psi}{ds} ds$$

und durch partielle Integration:

$$E = \vartheta \cdot \frac{s-\delta}{s+\delta} \psi - \int \psi \frac{\partial \vartheta}{\partial s} ds$$

Das erste Glied giebt an solchen Stellen der Leitung Beiträge, wo wegen Discontinuität der Function  $\psi$  die Integration unterbrochen werden muß; solche Discontinuitäten würden eintreten da, wo Discontinuitäten der materiellen Beschaffenheit, also Löthstellen vorhanden wären; das sind die längst bekannten gewöhnlichen thermoelektrischen Kräfte. Wenn wir den Wert von  $\psi$  für das eine Metall mit  $\psi_1$ , den für das andere mit  $\psi_2$  bezeichnen, die Temperatur der heißeren Löthstelle mit  $\Theta$ , die der kühleren mit  $\vartheta$ , so wird die Größe der SEEBECK'schen thermoelektrischen Kraft:

$$\begin{aligned} \vartheta \overline{\psi} &= \Theta(\psi_2 - \psi_1) + \vartheta(\psi_1 - \psi_2) \\ &= (\Theta - \vartheta)(\psi_2 - \psi_1) \end{aligned}$$

also proportional der Temperaturdifferenz der Löthstellen. Nun giebt es manche Combinationen, z. B. Eisen mit Kupfer, bei denen die Versuche auch nicht annähernde Proportionalität der elektromotorischen Kraft mit der Temperaturdifferenz der Löthstellen ergeben haben. Das erklärt sich aus dem Hinzutritt des zweiten Gliedes in  $E$ ; dieses ist abhängig von der örtlichen Temperaturänderung in der Leitung auch innerhalb von Stücken desselben Metalles, und bedeutet das Auftreten thermoelektrischer Gegenkraft und des Peltierphänomens an Stellen, wo jene Temperaturdifferenzen vorhanden sind, lediglich als deren Folge. Werden wiederum umgekehrt durch directe Erwärmung (ohne äußere Stromzufuhr) jene Temperaturdifferenzen primär erzeugt, so rufen sie eine thermoelektrische Kraft hervor; ein im Sinne der letzteren fließender Strom muß dann denjenigen Peltiereffect haben, daß die vorhandenen Temperaturunterschiede auf dem Drahte ausgeglichen werden.

Zur Ableitung dieser Resultate mußten die Processe reversibel sein, und die Wärmeleitung, sowohl von Löthstelle zu Löthstelle, als auch bei den letzten Betrachtungen innerhalb ein und desselben Metalles ausgeschlossen gedacht werden. Thatsächlich werden sich

nun die abgeleiteten reversiblen Phänomene zu der Wärmeleitung (und der JOULE'schen Wärme) addiren, und wir erhalten dann folgende Combination der Erscheinungen. Haben wir in einem übrigens homogenen Drahte Temperaturgefälle, so entsteht in ihm eine thermoelektrische Kraft von der einen oder der anderen Richtung; ein durch den Draht hindurchfließender Strom derselben Richtung beschleunigt den durch Leitung allein bewirkten Temperaturausgleich, so als ob durch ihn die Wärmeleitfähigkeit verbessert würde, während ein umgekehrter Strom die letztere verschlechtert erscheinen läßt. Diesen nach ihm benannten Effect hat Sir WILLIAM THOMSON experimentell nachgewiesen. Es sind dabei zwei Fälle zu unterscheiden: Entweder hat die elektromotorische Kraft, welche durch das Temperaturgefälle erzeugt wird, dieselbe Richtung wie letzteres; dann wird der Wärmestrom durch einen in dem Draht fließenden elektrischen Strom von gleicher Richtung beschleunigt; oder aber die elektromotorische Kraft durch den Temperaturabfall hat eine dem letzteren entgegengesetzte Richtung, dann muß der elektrische Strom dem Wärmestrom entgegengesetzt gerichtet sein, wenn er ihn beschleunigen soll. In der Sprache der dualistischen Theorie wandert nun im Strom die positive Elektrizität mit dem Strom, die negative ihm entgegen. Die beiden obigen Fälle des Thomsoneffects kann man daher auch dahin beschreiben, daß in dem ersteren Falle die strömende positive, im zweiten die negative Elektrizität zugleich Wärme mit sich führe; jenes ist für Kupfer, letzteres für Eisen und Antimon der Fall.

Haben wir zwei Metalle an zwei Stellen zu einem Leitungskreis verlöthet, so bringt Temperaturdifferenz der Löthstellen immer zugleich in jedem der beiden Metalle Temperaturgefälle hervor und damit in jedem derselben eine elektromotorische Kraft der zweiten Art, die bei zwei verschiedenen Metallen im Allgemeinen sich nicht aufheben werden. Bei der Combination zweier Metalle mit entgegengesetztem Sinn des Thomsoneffectes werden sie sich sogar verstärken, so bei Kupfer mit Eisen. Das Zusammenwirken der elektromotorischen Kräfte der ersten und der zweiten Art kann dann solche Folgen haben, wie bei Kupfer-Eisen: daß die Stromstärke mit steigender Temperaturdifferenz der Löthstellen zunächst zunimmt, ein Maximum erreicht, wieder abnimmt, um bei einer Differenz von  $284^{\circ}$  gleich Null zu werden und bei noch größeren Differenzen die Richtung umzukehren.

Es könnte sehr wohl sein, daß alle thermoelektrischen Kräfte allein von der zweiten Art sind, also allein durch das Temperatur-

gefälle innerhalb ein und desselben Metalles bedingt sind. Dann würde vielleicht in dem Zusammenhang zwischen Wärmestrom und galvanischem Strom die Aufklärung aller thermoelektrischen Phänomene zu finden sein, wobei für die Leitung der Elektrizität die Theorie der Elementarquanten anzuwenden wäre, wie ich sie in der Rede zu FARADAY'S Gedächtniß auseinandergesetzt habe.

---

## Zweiter Abschnitt.

### Die freie Energie und die Anwendungen ihres Begriffes.

---

#### Erstes Kapitel.

Die Bedeutung der thermodynamischen Potentiale und der freien Energie.

---

#### § 62. Ueber thermodynamische Potentiale.

Bisher haben wir die Sätze der Thermodynamik meist in Formen ausgesprochen, bei denen  $v$  und  $\vartheta$  als die unabhängigen Urvariablen betrachtet wurden. Aufser  $p$ , welches durch die Zustandsgleichung gegeben ist, hatten wir es dann noch mit zwei anderen Functionen des Zustandes, also der Urvariablen zu thun: mit der gesammten Energie  $U$ , welche in der Masseneinheit des Körpers enthalten ist, und mit der Entropie  $S$ . Die beiden Hauptsätze lassen sich in der Doppelgleichung hinschreiben:

$$dQ = \vartheta dS = dU + p dv$$

wo man sich die Wärmemenge  $dQ$ , da ein Theil von ihr einfach gleich der mechanischen Arbeit  $p dv$  gesetzt ist, ebenfalls nach ihren mechanischen Aequivalenten gemessen zu denken hat. Schreibt man die zweite der Gleichungen:

$$dU = \vartheta dS - p dv \tag{71}$$

so können wir dies auch auffassen als partielle Differentialgleichung zwischen  $U$ ,  $\vartheta$ ,  $p$  als Functionen von  $S$  und  $v$  als Urvariablen. Da wir auf der linken Seite das vollständige Differential der Function  $U$  haben, folgt für die Factoren von  $dS$  und  $dv$  auf der rechten Seite:

$$\vartheta = \frac{\partial U}{\partial S} \tag{71a}$$

und:

$$-p = \frac{\partial U}{\partial v} \quad (71b)$$

Hier bedeutet  $\partial U/\partial S$  nichts anderes als das Verhältniß zwischen Energie und Entropieänderung unter der Voraussetzung, daß die andere Variable  $v$  constant bleibt; und analog bedeutet  $\partial U/\partial v$  den Quotienten der Differentiale von  $U$  und  $v$  genommen, während die Entropie constant bleibt. Der Druck wird also gleich dem negativen partiellen Differentialquotienten der Energie nach dem Volumen. Das entspricht durchaus der Darstellungsweise conservativer Kräfte durch die potentielle Energie  $\Phi$  in der reinen Mechanik; die Kraft, welche die  $x$ -Coordinate eines bestimmten Systempunktes  $a$  zu vergrößern strebt, ist dort:

$$X_a = - \frac{\partial \Phi}{\partial x_a}$$

Nun ist der Druck eine Kraft, welche das Volumen zu verkleinern strebt und (71b) drückt ihn für adiabatische Aenderungen vollkommen analog, aber mit Umkehr des Sinnes aus zu vorstehender, rein mechanischer Gleichung, obwohl wir jetzt auch noch die thermischen Verhältnisse berücksichtigen außer den mechanischen. Denn während das Potential nur Function der Coordinaten der Systempunkte ist, hängt  $U$  nicht nur ab von der den Coordinaten analogen Raumabmessung  $v$  des Körpers, sondern auch noch von der Temperatur, oder von der anderen statt  $\vartheta$  gewählten Urvariablen; in den Gleichungen (71) also von  $S$ . Der amerikanische Physiker J. W. GIBBS hat wegen jener Analogie in neuerer Zeit die innere Energie  $U$  bezeichnet als das thermodynamische Potential für adiabatische Aenderungen.

Nun kann man weiterhin auch noch andere Auffassungen herleiten. Auf beiden Seiten von (71) werde addirt  $S d\vartheta$ , so folgt:

$$dU + S d\vartheta = d(S \cdot \vartheta) - p dv$$

oder durch Zusammenfassung der vollständigen Differentiale, welche keinen weiteren Factor haben:

$$d(U - S \cdot \vartheta) = -p dv - S d\vartheta$$

Jetzt nehmen wir wieder die alten Urvariablen  $v$  und  $\vartheta$  an, und führen eine neue Zustandsfunction ein durch die Bezeichnung:

$$H = U - S \cdot \vartheta \quad (72)$$

so haben wir die letzte Gleichung zu schreiben:

$$dH = -p dv - S d\vartheta \quad (73)$$

Hieraus ergibt sich dann wieder:

$$-p = \frac{\partial H}{\partial v} \quad (73a)$$

und:

$$-S = \frac{\partial H}{\partial \vartheta} \quad (73b)$$

Die Aenderung von  $H$  in  $\partial H/\partial v$  ist aber hier so zu nehmen, daß dabei  $\vartheta$  constant bleibt, nicht wie diejenige von  $U$  in  $\partial U/\partial v$  nach (71b), wo  $S$  constant blieb. Auch hier ist also wieder  $p$ , d. h. die auf Veränderung der Variablen  $v$  hinwirkende Kraft, dargestellt als der partielle Differentialquotient einer Function nach dieser betreffenden Variablen, nur daß die Veränderung der Function jetzt für constante Temperatur vor sich geht. Deshalb hat GIBBS, der auch diese Form der Darstellung zuerst fand, die Function  $H$  das isotherme Potential genannt.

Die meisten physikalischen Untersuchungen im Laboratorium führen wir aus, indem wir die Temperatur derjenigen Körper constant halten, für welche wir ermitteln wollen, wie ihr Zustand von anderen Bedingungen beeinflusst wird. So z. B. wenn wir bei Gasen die Abhängigkeit des Volumens vom Druck suchen. Die Constanz der Temperatur können wir vollkommener und bequemer erreichen, als wir im Stande sind, das Eindringen fremder Wärmemengen ganz abzuhalten von dem Versuchsobjecte, also die Entropie constant zu halten. Im Ganzen ist es für die Darstellung der physikalischen Thatsachen viel wichtiger und viel leichter ausführbar, das Verhalten der Körper für isotherme Veränderungen kennen zu lernen, als für adiabatische. Daher hat auch das isotherme Potential  $H$  der Thermodynamik eine größere Bedeutung als das adiabatische  $U$ .

Lassen wir einen Körper sich von einem Anfangsvolumen  $v_0$  zu einem Endvolumen  $v_1$  isotherm ausdehnen, so ist die dabei geleistete äußere Arbeit, wie aus (73a) unmittelbar ersichtlich:

$$\int_{v_0}^{v_1} p \, dv = H_0 - H_1 \quad (74)$$

wo die beiden  $H$ -Werthe die constante Temperatur als Parameter enthalten. Ebenso wird bei einer adiabatischen Ausdehnung nach (71b) die von dem betreffenden Körper nach außen abgegebene Arbeitsleistung:

$$\int_{v_0}^{v_1} p \, dv = U_0 - U_1 \quad (75)$$

wo die beiden  $U$ -Werthe die constante Entropie als Parameter enthalten.<sup>1)</sup> [Die vom äußeren Druck selbst geleistete Arbeit, welche dem Körper zugeführt wird, hat jedesmal das entgegengesetzte Vorzeichen.]

Auch bei anderer Wahl der Urvariablen kann man solche Potentialfunctionen aufstellen, wenn man sich darauf beschränkt als wesentliche Eigenschaft der letzteren nur zu verlangen, daß sich durch ihre partiellen Differentialquotienten die anderen Zustandsfunctionen darstellen lassen, von der Beziehung zur Arbeit, wie durch (74) und (75) in den vorigen Fällen gegeben war, aber absieht. So z. B. kann es bei der Behandlung der gesättigten Dämpfe vorteilhaft sein,  $p$  als Urveränderliche zu haben, weil die Spannkraft am leichtesten experimentell bestimmt werden kann. Daneben kann man dann etwa  $S$  als Unabhängige einführen, indem man zu (71) auf beiden Seiten addirt das Differential von  $p v$ :

$$d(U + p v) = \vartheta d S + v d p$$

Hier tritt  $(U + p v)$  als neue Function auf, deren Differentialquotient nach  $S$  genommen die Temperatur darstellt, nach  $p$  genommen das Volumen. Diese und andere Formen der Darstellung stehen aber an Bedeutung zurück hinter derjenigen durch das isotherme Potential  $H$ .

Wie  $p$ ,  $S$  und die äußere Arbeit bei isothermen Processen durch  $H$  ausgedrückt werden, zeigen (73a), (73b) und (74). Auch die Gesamtenergie  $U$  des Körpers läßt sich vermöge (72) und (73b) durch  $H$  ausdrücken:

$$U = H - \vartheta \frac{\partial H}{\partial \vartheta}$$

Hieraus folgt:

$$\frac{\partial U}{\partial \vartheta} = - \vartheta \frac{\partial^2 H}{\partial \vartheta^2}$$

wo nach  $\vartheta$  so zu differenziren ist, daß  $v$  gleichzeitig constant bleibt. Mithin gilt die Gleichung (4):

$$\frac{\partial U}{\partial \vartheta} = J \cdot \gamma$$

<sup>1)</sup> In (74) und (75) ist die gegen den Druck geleistete Arbeit ausgedrückt, ebenso wie in (126) der „Dynamik“ (herausgegeben von KRIGAR-MENZEL) die gegen die Systemkräfte von außen geleistete Arbeit. Da aber, wie oben erwähnt, der Zusammenhang von  $p$  und  $v$  dem Sinne nach der umgekehrte ist, wie von  $X_a$  und  $x_a$ , so treten auch  $U$  und  $H$  in (74) und (75) entgegengesetzt auf, wie  $\Phi$  in (126) der Dynamik.

und also:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial \vartheta^2} = - J \cdot \frac{\gamma}{\vartheta} \tag{76}$$

Da  $J$ ,  $\gamma$  und  $\vartheta$  nothwendig positiv sind, ist  $\frac{\partial^2 H}{\partial \vartheta^2}$  stets negativ. Es wird also  $-\partial H/\partial \vartheta = S$  mit steigender Temperatur wachsen. Diese Gleichung kann zur theilweisen Bestimmung des isothermen Potentials  $H$  benutzt werden. Zwar könnte  $H$  unmittelbar aus (72) angegeben werden, wenn  $U$  und  $S$  als Functionen von  $v$  und  $\vartheta$  bekannt wären, was aber nur selten der Fall ist. Dagegen kann für viele Substanzen die spezifische Wärme  $\gamma$  bei constantem Volumen angegeben werden. Z. B. ist für ideale Gase  $\gamma$  constant und durch Integration von (76) nach  $\vartheta$ :

$$\frac{\partial H}{\partial \vartheta} = - J\gamma \log \vartheta + f(v) \tag{77}$$

was zugleich nach (73b) der Werth von  $-S$  ist. An Stelle der Constante, die bei der Integration eines totalen Differentialquotienten auftritt, erscheint hier bei der Integration nach der einen Variablen  $\vartheta$  noch eine Function  $f(v)$  der anderen Variablen. Diese können wir bestimmen daraus, dafs nach (73a)

$$\frac{\partial H}{\partial v} = -p$$

mithin für ein ideales Gas:

$$\frac{\partial H}{\partial v} = -\frac{R\vartheta}{v}$$

und also:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial v \partial \vartheta} = -\frac{R}{v}$$

Andererseits aus (77):

$$\frac{\partial^2 H}{\partial v \partial \vartheta} = f'(v)$$

mithin  $f(v)$ :

$$f(v) = -\int \frac{R}{v} dv = -R \log v + C$$

wo  $C$  nunmehr eine sowohl von  $\vartheta$  als von  $v$  unabhängige Constante ist. Es ist also vollständig anstatt (77):

$$\frac{\partial H}{\partial \vartheta} = -J \cdot \gamma \cdot \log \vartheta - R \cdot \log v + C \quad 1) \tag{77a}$$

---

1) Dies muß nach (73b) =  $-S$  sein. In (30) Seite 208 war der Werth von  $S$  für ein ideales Gas schon berechnet. Er wurde damals ausgehend von (13b) gefunden, wo auf der linken Seite die zugeführte Wärmemenge in calorischem Mafse

Hieraus folgt durch nochmalige Integration:

$$H = -J \cdot \gamma \cdot (\vartheta \log \vartheta - \vartheta) - R \vartheta \log v + C \vartheta + C'$$

wo für  $C'$  aus (73a) folgt, daß es wie  $C$  sowohl von  $\vartheta$  als von  $v$  unabhängig ist. Für die innere Energie  $U = H - \vartheta \frac{\partial H}{\partial \vartheta}$  eines Gases finden wir hieraus  $C' + J \cdot \gamma \cdot \vartheta$ . Im Allgemeinen kann man auf analogem Wege für einen gegebenen Körper zur Kenntniß der Function  $H$  gelangen, wenn man seine physikalischen Eigenschaften genügend untersucht hat. Dann kann man z. B. von den beiden Differentialgleichungen:

$$(76) \quad \frac{\partial^2 H}{\partial \vartheta^2} = -J \cdot \frac{\gamma}{\vartheta} \quad \text{und} \quad (73a) \quad \frac{\partial H}{\partial v} = -p$$

ausgehen und muß  $\gamma$  und  $p$  als Functionen von  $v$  und  $\vartheta$  kennen. Durch zweimalige Integration von (76) erhält man  $H$  als Function von  $\vartheta$  noch zwei willkürliche Functionen von  $v$  enthaltend, die aber durch (73a) bis auf zwei willkürliche Constanten bestimmt sind.

In anderen Fällen kann aber auch ein in Einzelheiten anderer Weg zweckmäÙig sein. So wollen wir auch noch die Function  $H$  bilden für ein Gemisch von zwei Aggregatzuständen derselben Substanz, wie es auch schon in § 55 betrachtet wurde. Bei einer Flüssigkeit, über der sich ihr gesättigter Dampf befindet, können  $v$  und  $\vartheta$  als Zustandsvariable genommen werden; der Druck  $p$  ist gleich der Spannung des gesättigten Dampfes und von  $v$  unabhängig; nur Function der Temperatur. Bei isothermer Wärmezufuhr ändert sich nur  $v$ , während  $\vartheta$  und  $p$  constant bleiben. Ganz dasselbe würde übrigens gelten, wenn über einem festen Körper sein gesättigter Dampf sich befindet. In beiden Fällen ergibt die Integration von (73a):

$$H = -p v + \psi(\vartheta)$$

steht. Zu Anfang dieses Kapitels, bei Ableitung der Gleichung (71) haben wir aber verabredet, nunmehr die zugeführte Wärmemenge  $dQ$  durch ihr mechanisches Aequivalent  $J \cdot dQ$  zu messen, welches auch noch in den Gleichungen (12) bis (13a) auf der linken Seite stand. Dividiren wir dieses mechanische Aequivalent  $J dQ$  durch  $\vartheta$ , so erhalten wir das  $dS$  der Gleichung (71); es ist also unser jetziges  $dS$  gleich der mit  $J$  multiplicirten rechten Seite der Gleichungen (13b) bis (14a). Aus letzterer folgte damals (30) an dessen Stelle also jetzt:

$$J \cdot \gamma \cdot \log \vartheta + J \cdot (c - \gamma) \cdot \log v = \text{Const.}$$

tritt. Wegen  $J \cdot (c - \gamma) = R$  ist die linke Seite in der That entgegengesetzt gleich der rechten von (77a), bis auf die willkürliche Constante  $C$ , die auch stets in  $S$  willkürlich bestimmbar bleibt, da  $S$  nur durch die Differentialbeziehung  $dQ/\vartheta = dS$  defnirt ist.

A. d. H.

Die reine Temperaturfunction  $\psi$  könnte auch noch bis auf zwei Constante durch anschauliche physikalische Größen ausgedrückt werden, im vorliegenden Falle statt vermöge der Gleichung (76)

durch die Gleichungen  $S = -\frac{\partial H}{\partial \vartheta}$  und durch:  $dQ = \vartheta dS$ , wo  $dQ$

durch Gleichung (56) bzw. die (64) vorhergehenden Ausdrücke gegeben ist. Dadurch würden dann die latente Wärme und die specifischen Wärmen  $c$  bzw.  $h$  von Flüssigkeit bzw. Dampf eingeführt. Für den extremen Fall, daß Alles sich im dichteren Aggregatzustande befindet, ist, wenn das Volumen  $v$  der Masseneinheit für ihn den Werth  $v_0$  hat, der Werth von  $H$ :

$$H_0 = -pv_0 + \psi(\vartheta)$$

Also wird der Ueberschuß des Werthes, den die Function  $H$  für den Dampf gegenüber demjenigen Werthe hat, wenn die ganze betrachtete Masseneinheit sich im dichteren, sei es festen, sei es flüssigen Aggregatzustand befindet:

$$H - H_0 = -p(v - v_0)$$

Dabei ist  $p$  die Sättigungsspannung bei der betreffenden Temperatur für den Dampf in Berührung mit dem flüssigen oder auch mit dem festen Aggregatzustand, dessen specifisches Volumen  $v_0$  ist.

### § 63. Die freie Energie.

Die wichtigste Seite der Bedeutung von  $H$  ist die durch (74) gegebene, daß die Arbeit, welche der Körper gegen äußeren Druck leistet, bei isothermen Aenderungen gleich ist der Abnahme von  $H$ . Nun gehen Veränderungen in dem Zustande des Körpers unter Einwirkung bloß der inneren Kräfte, d. h. wenn die äußeren Kräfte ihm keine Arbeit zuführen, immer nur so vor, daß dabei äußere Arbeit geleistet wird. Ein sich selbst überlassenes Gas dehnt sich aus, soweit es kann; dabei verrichtet der Druck des Gases Arbeit, wenn er einen Außendruck überwindet, und zwar so lange, bis etwa in Folge der Dehnung des Volumens der Druck des Gases einen ihm vollständig das Gleichgewicht haltenden Gegendruck findet.<sup>1)</sup> Von selbst kann immer nur eine solche Aenderung eintreten, bei welcher die Schnelligkeit der von inneren Kräften her-

<sup>1)</sup> Von selbst kann unter den bereits in unseren Betrachtungskreis gezogenen Veränderungen außer Ausdehnung eines Gases isotherm auch noch Verdampfen einer Flüssigkeit eintreten; niemals aber tritt von selbst isotherm Contraction eines Gases oder Condensation eines Dampfes ein. A. d. H.

vorgerufenen Bewegung von Null anfangend allmählich wächst; oder auch ohne Beschleunigung nur in Gang erhalten werden kann, wenn genügende Gegenkraft vorhanden ist. Solche von selbst eintretende Bewegung mit Erzeugung von lebendiger Kraft oder von äußerer Arbeit muß dann nothwendig in der im Körper vorhandenen Arbeitsfähigkeit ihren Ursprung haben. Nun sahen wir, daß bei isothermen Aenderungen die nach außen abgegebene Arbeit gleich ist der Abnahme von  $H$ ; diese Function ist also das Maß der äußeren Arbeitsfähigkeit des Körpers bei isothermen Processen, und es ist weiter ersichtlich, daß nur solche Veränderungen von selbst eintreten können, bei welchen  $H$  abnimmt, vorausgesetzt, daß die Temperatur constant bleibt. Ebenso verhält sich die potentielle Energie bei den rein mechanischen Veränderungen in Körpersystemen, in denen nur conservative Kräfte wirken; aus dem Zustand der inneren Ruhe heraus werden immer nur solche Veränderungen von selbst eintreten können, bei welchen der innere Arbeitsvorrath abnimmt. Dies macht sich ja bekanntlich besonders bei Charakterisirung von Gleichgewichtszuständen als stabil oder als labil geltend. Soll aus der Ruhe in irgend einer Lage des Systems, einerlei ob Gleichgewichtslage oder nicht, Bewegung eintreten, so muß potentielle Energie in lebendige Kraft, die ursprünglich den Werth Null hat, verwandelt werden. Aus der Ruhe heraus geschieht daher die Bewegung stets im Sinne der abnehmenden potentiellen Energie. [In stabilen Gleichgewichtslagen ist die potentielle Energie ein Minimum, kann also bei Bewegung nicht abnehmen, sondern nur zunehmen; deshalb kann ohne Zufuhr äußerer Energie von stabilen Gleichgewichtslagen aus Bewegung nicht stattfinden; wohl aber von labilen aus (durch eine unendlich kleine auslösende Ursache), da in ihnen die potentielle Energie ein Maximum ist, und bei eintretender Bewegung abnimmt.] In gleicher Bedeutung wie die potentielle Energie tritt jetzt das isotherme Potential  $H$  auf. Wenn die Temperatur des Körpers constant gehalten wird, kommt es nicht an auf die Veränderung der Gesamtenergie  $U$  des Körpers; sondern die Entscheidung giebt dann die Function  $H$ ; vom Ruhezustand aus gehen, ununterstützt durch anderweitige Arbeitskräfte, nur solche Veränderungen freiwillig von Statten, durch welche die Function  $H$  verkleinert wird.

$H$  ist die äußere Arbeitsfähigkeit bei isothermen Processen; die aus  $H$  gewonnene mechanische Arbeit ist unmittelbar verwandelbar in jede beliebige Form; der durch  $H$  repräsentirte innere Arbeitsvorrath des Körpers ist also ohne Temperaturänderung frei verwandelbar.  $H$

ist aber nicht die ganze innere Energie des Körpers, da diese gleich  $U = H + \vartheta \cdot S$ ; es existirt also vielmehr noch ein anderer Theil  $\vartheta \cdot S$  der Gesamtenergie, welcher ohne Temperaturänderungen nicht wirksam werden kann. Unter diesen Umständen habe ich geglaubt, dieses Verhältniß am besten bezeichnen zu können dadurch, daß ich für die Function  $H$  den Namen „freie Energie des Körpers“ gewählt habe; d. i. derjenige Theil, welcher ohne Temperaturänderung unmittelbar ins Leben treten, Veränderungen und mechanische Arbeit hervorbringen kann.

Der andere Theil  $\vartheta \cdot S$  der inneren Energie kann bei isothermen Processen nicht in Arbeit umgesetzt werden; er soll als gebundene Energie bezeichnet werden. Abgesehen von der Veränderlichkeit von  $S$  erscheint dann die gebundene Energie als proportional der absoluten Temperatur  $\vartheta$ , und deren Factor  $S$  erscheint also als Capacität des betreffenden Körpers oder Systems für gebundene Energie. Daß die Wärme, die in einem Körper enthalten ist, nicht unmittelbar zur Gewinnung anderer Energieformen verwendet werden kann, wissen wir ja schon. Bei nicht isothermen Processen kann äußere Arbeit auf Kosten beider Antheile der gesamten inneren Energie  $U$  gewonnen werden, sowohl durch Abnahme der freien, als auch der gebundenen Energie.

Die Aenderung der gebundenen Energie wird:

$$\begin{aligned} d(\vartheta \cdot S) &= \vartheta \cdot dS + S d\vartheta \\ &= dQ + S d\vartheta \end{aligned}$$

Der erste Theil  $dQ$  ist die durch ihr mechanisches Aequivalent gemessene Wärme, welche von außen her dem Körper zugeleitet wird, und in ihrem vollen Werth zur Vermehrung der gebundenen Energie beiträgt. Der andere Theil  $S d\vartheta$  entspricht Temperaturänderungen ohne Wärmezufuhr. Adiabatische Temperaturerhöhung giebt also Steigerung, Temperaturabnahme auch Abnahme von gebundener Energie. In der That können wir letztere nur dadurch als äußere Arbeit wieder gewinnen, daß wir eine reversible Temperaturerniedrigung bewirken, wie z. B. bei den adiabatischen Ausdehnungsprocessen. Die Arbeitserzeugung bei Kreisprocessen mit thermodynamischen Maschinen ist dann so zu begreifen, daß eines-theils bei den beiden adiabatischen Theilen des Processes zusammen- genommen gebundene Energie des ganzen Systems durch Abkühlung übergeführt wird in Arbeit, die nach außen hin verwendet werden kann. Die Wiederherstellung der ursprünglichen Temperatur der

Maschine muß dann so geschehen, daß auf dem Rückwege (bei der Erwärmung) das  $S$  kleiner gemacht wird; dann wird auf ihm zwar ein Theil der gewonnenen äußeren Arbeit wieder in gebundene Energie übergeführt, aber ein kleinerer Theil, als bei der Abkühlung gewonnen worden war. Andererseits wird aber bei dem Kreisproceß auch Arbeit gewonnen auf Kosten der freien Energie  $H$  des ganzen Systems, und zwar bei den isothermen Theilen des Processes ausschließlichs auf Kosten der freien Energie.<sup>1)</sup>

Die Aenderung der freien Energie ist allgemein:

$$dH = \frac{\partial H}{\partial \vartheta} d\vartheta + \frac{\partial H}{\partial v} dv$$

und nach (73a) bzw. (73b):

$$dH = -S d\vartheta - p dv$$

Im ersten Gliede haben wir den Betrag, um welchen bei Temperatursteigerung die gebundene Energie zunimmt, als Abnahme der freien Energie. Im zweiten Gliede tritt die dem System von außen zugeführte Arbeit ( $-p dv$ ) als Vermehrung der freien Energie auf. Das in Wärme verwandelte Aequivalent der zugeführten Arbeit bleibt also frei verwandelbar, während die als solche zugeführte Wärmemenge  $dQ$  nur zur Vermehrung der gebundenen Energie beiträgt.

Mit Hilfe der freien Energie  $H$ , durch deren Aenderungen die Entropie  $S$  und die äußere Arbeit gegeben sind, kann man alles erkennen, was man für das Verständniß von Zustandsänderungen wissen muß. Die Function  $H$  aber kann man in vielen Fällen

<sup>1)</sup> Die Arbeitsleistung  $\delta A$  beim CARNOT'schen Kreisproceß ist gleich der Abnahme der inneren Energie  $U$  des aus Wärmereservoir, Kühler und Maschine bestehenden Systems:

$$\delta A = -dU = -dH - d(S \cdot \vartheta)$$

Weiter ist:

$$d(S \cdot \vartheta) = \Sigma(dQ) + \Sigma(S d\vartheta)$$

Für jeden der beiden Wärmeübergänge, vom Wärmereservoir an die Maschine, von dieser an den Kühler, kommt immer je ein und dasselbe  $dQ$  für den einen Körper positiv, für den anderen negativ in Betracht, so daß insgesamt  $\Sigma(dQ) = 0$  ist. Temperaturänderungen  $d\vartheta$  kommen nur bei der Maschine vor; bei dem Proceß  $\mathfrak{B}\mathfrak{C}$  in Fig. 30 Seite 210 ist  $S d\vartheta = -S_1 \cdot \delta\vartheta$ ; bei dem Proceß  $\mathfrak{D}\mathfrak{H}$  ist  $S d\vartheta = +S_0 \cdot \delta\vartheta$ . Es wird also  $\Sigma(S d\vartheta) = -(S_1 - S_0) \cdot \delta\vartheta$  und wir erhalten schließlich für die geleistete äußere Arbeit:

$$\delta A = -dH + (S_1 - S_0) \cdot \delta\vartheta$$

an welchem Ausdruck das im Text Gesagte ersichtlich ist.

A. d. H.

angeben, ohne dafs man durch ganze reversible Kreiswege hindurchzugehen braucht. Ihre Einführung ist ein grofser Gewinn für die Einsicht und eine wesentliche Vereinfachung der Rechnung. Seitdem man die „freie Energie“ in der Theorie anwendet, ist es gelungen, eine ganze Reihe von chemischen, elektrischen und anderen Processen in thermodynamischer Beziehung völlig zu durchschauen, und damit hängen wesentlich die neueren Fortschritte der Thermodynamik zusammen.

#### § 64. Erweiterung der Zahl der Zustandsvariablen und des Kraftbegriffs.

Bisher haben wir stets angenommen, dafs der Zustand des Körpers abhängig sei von zwei Variablen, als deren eine fast immer die Temperatur gewählt wurde. Als die andere Variable wurde meist das Volumen gewählt, und es war dann von besonderer Bedeutung, dafs das Product von Volumveränderung  $dv$  mit der Kraft  $p$ , welche einer solchen entgegensteht, gleich war der geleisteten Arbeit. Aehnliches kann man nun auch erkennen, wenn eine Abhängigkeit des Zustandes von anderen Variablen oder von einer gröfseren Anzahl solcher vorkommt. Betrachten wir z. B. einen festen Körper, der aufser Temperaturänderungen auch elastische Deformationen erleiden kann. Letztere können von doppelter Art sein: Volumenänderungen; oder blofse Formänderungen (Scheerungen) ohne Volumenänderung. Die fest-elastischen Körper widerstehen beiderlei Veränderungen, aber mit verschiedener Kraft, entsprechend den beiden Constanten der Elasticität eines isotropen Körpers. Bei der Definition des Zustandes eines fest-elastischen Körpers müssen wir also im Allgemeinen neben Aenderungen der Temperatur noch solche des Volumens und solche der Form berücksichtigen, und erhalten für die beiden letzteren auch verschiedene Werthe von der Arbeitsleistung. Noch complicirter würden die Verhältnisse für Krystalle, welche nach verschiedenen Richtungen verschiedene Elasticität haben; bei ihnen würde die Zahl der Variablen, welche bei Bestimmung des Zustandes neben der Temperatur zu berücksichtigen sind, noch gröfser. In anderen Fällen kann Veränderung des Aggregatzustandes, oder chemische Veränderung, oder Elektricitätsentwicklung vorkommen, welche mit Arbeitsleistungen verbunden sind. Da in vielen Fällen das Volumen  $v$  eine der Variablen ist, sollen diese im Allgemeinen mit  $v_1, v_2, \dots$  bezeichnet werden. Der Volumenänderung widersteht der Druck  $p$ ; die Veränderungen der anderen

analogen Variablen erfahren ebenfalls einen Widerstand, welchen wir als die entgegenstehende Kraft bezeichnen wollen; sie habe für ein  $v_a$  die Größe  $P_a$ , welche dadurch definiert sei, daß  $P_a dv_a$  die Arbeit bezeichne, welche der Körper durch die Veränderung  $dv_a$  leistet und nach außen abgibt. Dabei ist zu bemerken, daß diese  $P_a$  sehr häufig Gruppen verschiedener Kräfte sind, gegen welche dann und nur dann Arbeit geleistet wird, wenn  $v_a$  sich ändert. Es sollen aber keine Beiträge zur Arbeit vorkommen von der Form  $P_a dv_b$ ; d. h. die „Kräfte“ sollen so definiert sein, daß sie keine Arbeit leisten, wenn irgend eine andere Variable sich ändert als gerade die, an welcher die betreffende „Kraft“ angreift.

Wir finden hier eine Verallgemeinerung des Begriffs der Kraft, wie sie schon von LAGRANGE analog für „Coordinationen“ gemacht wurde, als allgemeinen Variablen, durch welche die Lage der Massenpunkte des Systems bestimmt wird. Bei den einfachen Bewegungskräften, deren Begriff NEWTON gebildet hat, haben wir ja ursprünglich bei materiellen Punkten mit den Coordinaten  $x_a, y_a, z_a$ , auf welche Kräfte von den Componenten  $X_a, Y_a, Z_a$  wirken, für die Veränderung  $\delta x_a$  der  $x$ -Coordinate des Massenpunktes  $a$  als Werth der Arbeit  $X_a \delta x_a$ . Aber auch schon bei Massensystemen, z. B. einem starren Körper, der um eine Axe drehbar ist, treten Aggregate von Kräften auf, die alle auf ein und dieselbe Lageänderung hinwirken, nämlich auf eine Drehung. Es können an verschiedenen Punkten des Körpers Kräfte angreifen, deren jeder ein bestimmtes statisches oder Drehungs-Moment zukommt, gleich dem Hebelarm, an dessen Ende die Kraft angreift, multiplicirt mit deren auf dem Hebelarm senkrecht stehenden Componente. Die Summe aller einzelnen Drehungsmomente, oder das gesammte Drehungsmoment multiplicirt mit dem Winkel der Drehung giebt dann die Arbeit. Hier ist also das Gesammtdrehungsmoment schon eine Gruppe solcher allgemeiner Kräfte  $P_a$ , die auf Aenderung  $\delta v_a$  des Drehungswinkels  $v_a$  hinwirken, und der Drehungswinkel ist nicht mehr eine lineare Länge, wie die  $\delta x_a$ , wenn wir ihn auch als eine solche darstellen können, nämlich als Verschiebung eines Punktes im Abstände 1 von der Drehungsaxe, welche Art der Abmessung aber nicht nothwendig ist. Eine derartige Verallgemeinerung des Kraftbegriffs in der Mechanik rührt also im Wesentlichen schon von LAGRANGE her.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Vgl. auch LAGRANGE, Mécanique analytique, part. I, sect. 2, Nr. 9, wo ganz allgemein für beliebige Orts-Variable  $p, q, r \dots$  aus dem Ausdruck der

In der Elektrizitätslehre nennt man elektromotorische „Kraft“ die einen galvanischen Strom hervorrufende Potentialdifferenz oder die Summe von solchen. Ein elektrischer Strom kann Arbeit leisten, entweder mechanische, oder auch ihr äquivalente Wärme entwickeln, wenn er einen Widerstand überwindet. Die Arbeit oder das mechanische Aequivalent der während einer bestimmten Zeit erzeugten Stromwärme ist gleich jener Summe von Potentialdifferenzen multiplicirt mit der Elektrizitätsmenge, die durch irgend einen Querschnitt der Leitung hindurchgegangen ist. Nun ist jene Summe von Potentialdifferenzen in der That die Ursache, welche die Elektrizität in Bewegung setzt; sie tritt in dem Werth für die Arbeit als der Coefficient auf, mit dem wir die hindurchgeflossene Elektrizitätsmenge multipliciren müssen; deshalb trifft es ganz den verallgemeinerten Kraftbegriff, wenn wir sie eine elektromotorische „Kraft“ nennen.

Auch chemische Prozesse können Arbeit leisten. Bei ihnen machen sich Kräfte geltend, welche den betrachteten chemischen Process hervorzubringen suchen, manchmal gegen einen widerstrebenden Einfluß, z. B. gegen eine entgegenstehende elektromotorische Kraft, die den Process hemmen kann, wenn sie eine bestimmte Größe hat. Wir können sehr wohl die Kraft, welche den chemischen Process hervorzubringen sucht, als chemische Verwandtschaftskraft bezeichnen. Wenn durch deren Wirksamkeit eine gewisse Menge von Stoffen zersetzt wird, so wollen wir die Menge des Stoffes, welcher der Zersetzung anheimgefallen ist, mit  $x$  bezeichnen, ähnlich wie früher bei den Aggregatzuständen, deren einer in den anderen übergeht. Wenn die Menge  $dx$  neu in die Zersetzung hineingezogen wird, so wird dabei eine gewisse Arbeit geleistet, sei es Wärmeentwicklung, sei es andere Arbeit, wie sie mittelst der Hervorbringung des elektrischen Stromes zu Stande kommen kann. Diese Arbeit würde proportional  $dx$  erscheinen, und den Coefficienten von  $dx$  können wir nach Analogie der anderen Vorgänge als Maß der chemischen „Kraft“ nehmen, welche den uns bekannten letzten Grund dieser Veränderung von  $x$  um  $dx$  enthält.

Wenn wir bei solchen allgemeinen Veränderungen die Arbeitsleistungen sicher ermitteln, und die Variablen  $v_a$ , deren Aenderung Arbeitsleistung bedingt, bezeichnen können, wenn wir ferner

Arbeit  $P dp + Q dq + R dr \dots$  die  $P, Q, R \dots$  als „forces“ definiert werden: „en les regardant comme tendantes à faire varier les valeurs des quantités  $p, q, r \dots$ “  
A. d. H.

gemäß der Definition durch die Arbeit die „Kraft“  $P_a$  angeben können, welche auf die „Coordinate“  $v_a$  wirkt, und wenn wir endlich finden, daß  $P_a$  keine Arbeit leistet bei der Aenderung irgend welcher anderer „Coordinationen“, so lassen sich für ein derartiges System auch die Schlußfolgerungen, die thermodynamischen Potentiale und die freie Energie betreffend, verallgemeinern.

Wesentlicher Fortschritt, dessen Möglichkeit erst durch die neuere Physik gegeben war, ist die für alle Kräfte gleichartige Darstellungsweise und Messung der Arbeit nach einem ihnen allen gemeinsamen Maß, selbst wenn wir zu den mechanischen Kräften noch chemische und elektrische hinzugesellen.

An Stelle der Gleichung:

$$dQ = dU + p dv$$

welche den ersten Hauptsatz ausdrückt, tritt für solche complicirtere Fälle die analoge:

$$dQ = dU + \sum_a (P_a \cdot dv_a)$$

wo die innere Energie  $U$  als Function von  $\vartheta$  und von den  $v_a$  zu betrachten ist. Nun hat sich, soweit unsere bisherigen Erfahrungen reichen, das CARNOT-CLAUSIUS'sche Gesetz und der daraus folgende zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie immer bestätigt auch für solche complicirtere Systeme, auf welche wir jetzt unsere Betrachtungen ausdehnen. Das ist eine wesentliche Erweiterung des Gültigkeitsbereiches für den zweiten Hauptsatz; denn Voraussetzung bei dessen Herleitung war, daß für  $dQ$  als Differentialausdruck von zwei unabhängigen Variablen immer ein integrierender Factor existiren müsse, von dem ja die Theorie der Differentialgleichungen in der That angiebt, wie er zu finden ist. Für Differentialausdrücke von mehr als zwei Variablen muß nicht nothwendig immer ein integrierender Factor existiren. Die allgemeine Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes zeigt aber, daß auch für die allgemeineren Fälle die Temperatur integrierender Nenner sein muß.<sup>1)</sup> Wir werden daher auch für sie  $dQ = \vartheta dS$  setzen können und erhalten dann analog der Gleichung (71):

$$dU = \vartheta dS - \sum_a (P_a \cdot dv_a) \quad (78)$$

<sup>1)</sup> In der Theorie der cyklischen Bewegungen, dritter Theil dieses Bandes, erster Abschnitt, wird in den an Gleichung (14) daselbst angeknüpften Bemerkungen der hier noch unmögliche Beweis erbracht, daß auch in diesen allgemeineren Fällen  $\vartheta$  integrierender Nenner von  $dQ$  ist. A. d. H.

Fassen wir  $S$  und die  $v_a$  als unabhängige Variable auf, so folgt wiederum die Gleichung (71 a), und statt (71 b):

$$-P_a = \frac{\partial U}{\partial v_a}$$

für alle Indices  $a$ . Die partielle Differentiation nach dem jedesmaligen  $v_a$  ist stets so zu nehmen, daß dabei die Entropie  $S$  constant bleibt, d. h. für adiabatische Aenderungen. Die der Vergrößerung von  $v_a$  widerstehende Kraft  $P_a$  wird also auch jetzt wieder dargestellt durch  $U$  als das thermodynamische Potential für adiabatische Aenderungen.

Mit (78) können wir auch dieselbe Umformung vornehmen wie für zwei Variable. Wir addiren zu der linken bezw. rechten Seite:

$$-d(S \cdot \vartheta) = -S \cdot d\vartheta - \vartheta \cdot dS$$

so bekommen wir:

$$d(U - S \cdot \vartheta) = -S \cdot d\vartheta - \sum_a (P_a \cdot dv_a) \quad (79)$$

Wir nehmen nun wieder  $\vartheta$  und die  $v_a$  als unabhängige Variable, und führen, wie durch (72) eine Function  $H$  derselben ein:

$$H = U - S \cdot \vartheta \quad (73)$$

dann folgt:

$$S = -\frac{\partial H}{\partial \vartheta} \quad (79 a)$$

und für alle Indices  $a$ :

$$P_a = -\frac{\partial H}{\partial v_a} \quad (79 b)$$

so daß wir also auch hier zu derselben zusammenfassenden Darstellung durch das isotherme Potential  $H$  gelangen, wie sie den früheren Gleichungen (73 a) und (73 b) entspricht. Durch nochmalige Differentiation der Gleichungen (79) folgen dann durch Elimination von  $H$  die Differentialgleichungen:

$$\frac{\partial P_a}{\partial v_b} = \frac{\partial P_b}{\partial v_a} \quad (80 a)$$

und:

$$\frac{\partial S}{\partial v_a} = \frac{\partial P_a}{\partial \vartheta} \quad (80 b)$$

Dazu kommt dann weiter, daß sich auch die gesammte innere Energie  $U$  des Körpers oder Körpersystems vermöge (72) und (79 a) gerade so wie früher durch  $H$  ausdrücken läßt:

$$U = H - \vartheta \frac{\partial H}{\partial \vartheta}$$

Endlich folgt analog (74) für die von dem System geleistete äußere Arbeit bei isothermen Processen:

$$\sum_{\alpha} P_{\alpha} dv_{\alpha} = - dH \quad (81)$$

woraus durch Integration über endliche Prozesse:

$$\sum_{\alpha} \int_{v_{0\alpha}}^{v_{1\alpha}} P_{\alpha} dv_{\alpha} = H_0 - H_1 \quad (82)$$

wo  $H_0$  und  $H_1$  wie damals die constante Temperatur des Processes als Parameter enthalten.

Ein sich selbst überlassenes System, d. h. ein System, dem keine äußere Arbeit zugeführt wird, kann auch in diesem allgemeineren Falle, wenn überhaupt die in ihm wirkenden Kräfte in Thätigkeit gelangen und Arbeit verrichten, nur Arbeit nach außen abgeben; ohne Unterstützung durch die Arbeit fremder Kräfte kann also bei constanter Temperatur die linke Seite der letzten Gleichung nur positiv sein, oder die freie Energie  $H$  des Systems kann bei „von selbst“ eintretenden isothermen Processen immer nur abnehmen, wenn sie sich überhaupt verändert. Wenn wir also das  $H$  bestimmen können für irgend welche Veränderungen in der Natur, welcher Art sie auch sein mögen, so haben wir in ihm ein Mittel zur Entscheidung, welche Veränderungen an Körpern von selbst eintreten können, welche nicht: es können immer nur solche eintreten, welche das  $H$  verkleinern.

---

### Zweites Kapitel.

#### Anwendungen des Begriffs der freien Energie auf chemische und galvanische Prozesse.

---

##### § 65. Wärmeezeugung durch chemische Prozesse bei reversiblen und irreversiblen Verlauf.

Die verallgemeinerte Darstellung der thermodynamischen Gesetze vermittelt des isothermen Potentials oder der freien Energie ergibt eine Reihe von wichtigen Folgerungen für den Ablauf der chemischen Prozesse.

Wenn wir die Größe der chemischen Kräfte schätzungsweise beurtheilen wollen, so können wir das einigermaßen dadurch, daß

die eine chemische Verwandtschaft der anderen entgegen wirken und sie unter Umständen überwältigen kann. Dadurch bekommen wir noch kein quantitatives Maß, sondern nur eine relative Abschätzung. Nun zeigt sich aber andererseits, daß diejenigen chemischen Prozesse, welche am sichersten eintreten und am häufigsten andere entgegenstehende chemische Kräfte überwältigen können, daß diese in der Regel auch bei ihrer Action die größte Wärmemenge entwickeln. Man hatte deswegen früher, und zwar schon seit langer Zeit, die entwickelten Wärmemengen als ein Maß für die Stärke der chemischen Verwandtschaft angesehen. Es hat ja auch gerade die Aeußerung der chemischen Verwandtschaft, uns durch ihre Wirksamkeit Wärme zu verschaffen, besondere Wichtigkeit für uns; wir benutzen sie z. B. zur Heizung der Dampfmaschinen; und die Verbrennungsprocesse gehören andererseits zu den energischsten und unwiderstehlichsten chemischen Actionen, vielfach zum großen Schaden der Menschen.

Man pflegt die Wärmeentwicklung zu messen, indem man die Stoffe, die sich verbinden sollen, einschließt in ein Calorimeter, an welches die erzeugte Wärme abgegeben wird; man muß stets abwarten bis letzteres vollständig geschehen ist, so daß wir schließlich die neu entstandenen Verbindungen in dem Calorimeter wieder bei derselben Temperatur beisammen haben, welche die ursprünglichen Substanzen hatten. (Um die Ausgangstemperatur zu behalten bzw. wiederherzustellen, müssen wir nöthigenfalls Eis oder kaltes Wasser in das Calorimeter hineinbringen.) Wir haben also im Wesentlichen den so geleiteten Vorgang als isotherme Veränderung zu bezeichnen, und die in dieser Weise gemessene Wärmemenge pflegt man neuerdings nach dem Vorgange des dänischen Thermochemikers JULIUS THOMSEN die Wärmetönung des Processes zu nennen. Wenn nun  $U_0$  die gesammte innere Energie ist, die vor der Verbindung in den reagirenden Körpern steckt, und  $U_1$  diejenige, welche schließlich zurückbleibt, so finden wir in der Wärmetönung die den Körpern verloren gegangene innere Energie wieder; sie ist also gleich  $(U_0 - U_1)$ . Dabei ist von etwaiger äußerer Arbeitsleistung abgesehen, wozu man vielfach auch berechtigt ist. Es sind übrigens in einzelnen Fällen Irrungen dadurch vorgekommen, daß man Arbeitsleistungen, die auf besonderen äußeren Umständen beruhten, übersehen hat bei der Betrachtung chemischer Wärmeentwicklungen. Z. B. wenn man Knallgas im Calorimeter explodiren läßt, so bildet sich Wasserdampf, der sich nach geschehener Abkühlung zu tropfbar flüssigem Wasser condensirt. Bei diesem starken Zusammensinken des

Volumens leistet die Atmosphäre Arbeit; eine dieser äquivalente Wärmemenge kommt hinzu zu der Wärmetönung des chemischen Processes; im Calorimeter erscheint die Summe beider Wärmemengen und diese Summe schrieb man zu den Zeiten der Wärmestofftheorie irrthümlich dem chemischen Proceß allein zu. Durch Beseitigung des Atmosphärendruckes würde die Abweichung entfallen.

Nun kann aber ein chemischer Proceß auch anders als durch einfaches Zusammenbringen der reagirenden Componenten vor sich gehen; er kann reversibel geleitet werden, und dann erhalten wir zwar auch noch im Allgemeinen Wärmezeugung, aber vor Allem eine der Abnahme von  $H$  gleiche äußere Arbeitsleistung. Denn auch chemische Prozesse können zur äußeren Arbeitsleistung benutzt werden, und wenn dies nach Möglichkeit in ausgiebigster Weise geschieht, so ist der Proceß reversibel. Zum Beispiel können wir letzteren in einem galvanischen Elemente vor sich gehen lassen; dann liefert er Strom und durch diesen etwa in einem Elektromotor mechanische Arbeit. (Vergl. § 61, Absatz 2 Seite 261.) Letztere ist frei verwandelbar; sie kann z. B. in einer Dynamomaschine wieder in Strom verwandelt werden, den ich in entgegengesetzter Richtung durch das galvanische Element hindurchschicke; dabei tritt Elektrolyse im umgekehrten Sinne wie zuvor ein: der Proceß ist reversibel. (Vergl. § 61, Absatz 3 Seite 262 u. 263.) Geschieht er in dieser oder anderer Weise reversibel und isotherm, so erscheint an Stelle der Abnahme der freien Energie äußere Arbeit. Die Gesamtenergie aber ist aus freier und gebundener Energie zusammengesetzt:

$$U = H + \vartheta \cdot S$$

und es ist daher die Abnahme der Gesamtenergie:

$$-dU = -dH - d(\vartheta S)$$

Bei reversibler Führung des isothermen Processes ist die äußere Arbeit, die man erhält, gleich der Abnahme der freien Energie  $H$ ; die erzeugte Wärme ist gleich der Abnahme der gebundenen Energie ( $\vartheta S$ ). In der That ist ja bei Constanz von  $\vartheta$ :

$$-d(\vartheta S) = -\vartheta \cdot dS$$

und dies ist bei Reversibilität nach dem zweiten Hauptsatze  $= -dQ$ , d. h. die Abnahme der gebundenen Energie ist gleich der nach außen abgegebenen Wärmemenge.

Nutzt man aber die Möglichkeit mechanischer Arbeitsgewinnung nicht aus, indem man wie im Calorimeter die Substanzen einfach zusammenbringt, so wird der Teil ( $-dH$ ) von der Abnahme ( $-dU$ )

der Gesamtenergie nicht als äufere Arbeit, sondern ebenfalls als Wärme gewonnen. In diesem Fall ist der Process irreversibel, eben weil man verabsäumt hat Arbeit zu gewinnen. Es tritt jetzt zu derjenigen Wärmemenge, die auch bei reversibler Leitung des Processes als solche entwickelt wird und welche gleich ist der Abnahme der gebundenen Energie, noch hinzu das calorische Aequivalent der Abnahme der freien Energie. Bei solchem irreversiblen Vorgang im Calorimeter ist dann also in der That die entwickelte Wärmemenge, die chemische Wärmetönung, gleich der Abnahme ( $U_0 - U_1$ ) der Gesamtenergie.

---

Den Unterschied der Vorgänge bei ein und demselben chemischen Prozesse, wenn er mit oder ohne äufere Arbeitsleistung vor sich geht, kann man sich so vorstellen, daß die den chemischen Kräften auferlegte äufere Arbeitsleistung hemmend wirkt auf den Verlauf der Reaction, so daß diese weniger stürmisch und daher mit geringerer Wärmeentwicklung von Statten geht, als wenn sie ungehindert verläuft. Wir dürfen uns die chemischen Kräfte vorstellen als Anziehungen zwischen den Atomen, und zwar als Anziehungskräfte von enorm großer Arbeitsfähigkeit. Denn z. B. die Verbrennung von 1 Gramm Wasserstoff mit 8 Gramm Sauerstoff zu Wasser erzeugt 34 000 Wärmeeinheiten und jede dieser Wärmeeinheiten würde im Stande sein, das Gramm Wasserstoff um ca. 424 m zu heben. Diese Anziehungen können wir einerseits, wie bei der gewöhnlichen Verbrennung, ungehemmt sich entfalten lassen; dann stürzen die Atome ohne alle Hinderung auf einander und werden nothwendig ungeheuer große Geschwindigkeiten erlangen; sie werden in der neu entstandenen Verbindung eine sehr große lebendige Kraft ihrer Wärmebewegung besitzen, physikalisch wahrnehmbar als sehr hohe Temperatur. Dabei würden sie sich so verhalten wie ein schwerer Körper, der frei fallend eine große lebendige Kraft erlangt. Lasse ich den Körper dann auf den Erdboden aufschlagen, so erscheint auch die ganze Arbeit der Schwerkraft als irreversible Wärme, wie bei der ungezügelten Wirksamkeit der chemischen Kräfte. Diese Zunahme der Entropie könnten wir vermeiden, wenn wir den schweren Körper an einem Stricke befestigten, und es so einrichten, daß er eine Maschine treiben muß, welche irgend welchen anderen widerstehenden Kräften entgegen wirkend frei verwandelbare Arbeit liefert; dann wird er ohne endliche Geschwindigkeit am Erdboden ankommen und dort keine irreversible Wärmeerzeugung durch Stofs liefern. Ebenso können wir die chemischen Anziehungen nahezu

im Gleichgewicht halten durch anderweitige (z. B. elektrische), ihnen entgegengesetzte Kräfte, welche die stürmische Wirkung der chemischen Kräfte verzögern und mäßigen können (welche auch — wenn verstärkt — die chemischen Kräfte überwältigen und den Proceß umkehren könnten), so daß der Proceß langsam vorgeht ohne Erzeugung ungeheuer großer Geschwindigkeiten. Bei dem alsdann ruhig vorgehenden Prozesse entstehen verhältnißmäßig nur kleine Geschwindigkeiten der Atome.

In dieser Weise können wir uns veranschaulichen, wie wir bei irreversibler, directer Vereinigung reagirender Substanzen die ganze unverminderte Wärmetönung erhalten, die der Abnahme der Gesamtenergie  $U$  entspricht; bei reversibler Ausnutzung der chemischen Kräfte zur äußeren Arbeitsleistung aber nur eine Wärmeentwicklung, die der Abnahme der gebundenen Energie entspricht.

#### § 66. Die freie Energie als Arbeitsfähigkeit der chemischen Kräfte; die gebundene Energie als latente Wärme.

Früher hatte man als maßgebend für den Eintritt chemischer Reactionen nur die bei ihrem irreversiblen Verlauf stattfindende Wärmetönung angesehen; man hatte angenommen, daß nur solche Prozesse von selbst vor sich gehen, bei denen Wärme entwickelt wird, also  $U$  abnimmt ( $U_1 < U_0$ ). Solange noch Prozesse zwischen den reagirenden Körpern möglich seien, bei denen Wärme frei würde, sollten sie auch von selbst eintreten können, so daß nach Ablauf aller dieser Prozesse die größtmögliche Wärmemenge erzeugt war. (Princip der größten Wärmeentwicklung von BERTHELOT.) Dem widersprach aber schon die Thatsache, daß von selbst auch, allerdings seltener, Prozesse mit negativer Wärmetönung eintreten können, so bei Kältemischungen, bei denen also das Calorimeter Wärme an die reagirenden Körper abgeben mußte. In solchen Fällen ist  $U_1 > U_0$ , und die innere Energie nahm also zu, nicht ab. Von solchen Vorgängen wissen die älteren theoretischen Betrachtungen keine genügende Rechenschaft zu geben (B. RATHKE, Ueber die Principien der Thermochemie in Abh. d. Naturforsch. Ges. zu Halle, Bd. XV. 1880).

Schon Lord RAYLEIGH wies darauf hin<sup>1)</sup>, daß nicht die Abnahme der inneren Energie, sondern die Zunahme der Entropie charak-

<sup>1)</sup> In einem vor der Royal Institution am 5. März 1875 gehaltenen Vortrage; vergl. HELMHOLTZ, Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. 31. Mai 1883, p. 647.

teristisch sei für Processe, die ununterstützt eintreten oder weiterlaufen.<sup>1)</sup> Für isotherme Processe haben wir jetzt erkannt, daß von selbst nur diejenigen eintreten können, bei denen die freie Energie  $H$  abnimmt, ungeachtet, ob  $U$  zu- oder abnimmt. Und zwar deshalb, weil ohne Hilfe fremder Arbeit nur solche Veränderungen stattfinden können, bei denen Arbeit abgegeben wird, oder wenigstens bei reversibler Leitung der Processe abgegeben werden kann, bei irreversiblen Vorgang allerdings thatsächlich nicht abgegeben wird. In beiden Fällen ist die Abnahme der freien Energie  $H$  der aufeinander reagirenden Körper als einer Zustandsfunction dieselbe; nur daß an die Umgebung in dem einen Falle mechanische Arbeit, im anderen eine äquivalente Wärmemenge abgegeben wird. Maßgebend ist also, daß von selbst diejenigen Reactionen eintreten, bei den  $H$  abnimmt; es ist aber durchaus nicht erforderlich, daß  $H$  und die Gesamtenergie  $U$  gleichzeitig abnehmen. Denn nur die freie Energie muß bei den von selbst eintretenden isothermen Processen abnehmen; die gebundene Energie kann ebenfalls abnehmen, kann aber auch constant bleiben oder zunehmen; ist ihre Zunahme größer als die gleichzeitige Abnahme der freien Energie, so kann die Gesamtenergie zunehmen. Da nun jedenfalls die chemische Reaction ohne Zuthun fremder Hilfe im Sinne der chemischen Kräfte verläuft, so daß letztere positive Arbeit leisten, so gelangen wir zu der Vorstellung, daß die freie Energie die Größe der Arbeitsfähigkeit der chemischen Verwandtschaft mißt und deren potentielle Energie repräsentirt, die bei Veränderungen des sich selbst überlassenen Systems aus dem Zustande der Ruhe heraus nach allgemeinen mechanischen Gesetzen immer nur abnehmen kann.

Die gebundene Energie ( $\mathcal{G}$ . $S$ ) dagegen kann man vergleichen mit latenter Wärme und sie ist auch zum Theil in manchen Fällen direct im gewöhnlichen Sinne die latente Wärme der reagirenden Componenten bezw. des Reactionsproductes. Die der Abnahme der gebundenen Energie äquivalente Wärmeentwicklung entspricht der Veränderung in der Constitution und den Aggregatzuständen der Körper, den Veränderungen der Wärmecapacität der Producte gegenüber den ursprünglichen Substanzen, welche Veränderung ebensowohl positiv wie negativ sein kann. Nimmt die gebundene Energie stärker zu, als die freie Energie abnimmt, so haben wir einen von selbst eintretenden Proceß, der mit Zunahme der Gesamtenergie isotherm

<sup>1)</sup> Ebenso schon HORSTMANN, LIEBIG's Annalen, Bd. 170, p. 192, 1873.

verläuft, d. h. er verläuft mit Entnahme von Wärme aus der Umgebung, wenn die Temperatur constant bleiben soll; oder die Temperatur sinkt, wie bei den Kältemischungen, wenn Wärme nicht oder nicht genügend zugeführt wird.

Den Widerspruch, den die Kältemischungen gegen sein Princip der grössten Wärmeentwicklung darboten, hat BERTHELOT schon durch die Behauptung zu beseitigen versucht, daß bei den chemischen Verwandtschaften die Aenderungen des Aggregatzustandes nicht mit berücksichtigt werden dürfen, so daß Aenderungen der latenten Wärme bei der Wärmetönung in Abzug zu bringen sind. So erzeugt z. B. die chemische Verwandtschaft zwischen Schwefelsäure und tropfbar flüssigem Wasser bei ihrer Mischung Wärme, und zwar sogar sehr erhebliche; auch noch, wenn bereits wasserhaltige Schwefelsäure noch weiter verdünnt wird. Wenn aber verdünnte Schwefelsäure mit Schnee vermischt wird, so bringt die wasseranziehende Kraft der ersteren den letzteren zum Schmelzen; in diesem Falle ist die Wärmemenge, welche durch die Vereinigung der beiden entsteht, kleiner als die Wärmemenge, welche gebunden wird durch das Schmelzen des Schnees, so daß insgesamt eine Abkühlung resultirt: wir haben eine Kältemischung. Analog kann man in anderen Fällen durch passende Wahl der Mengenverhältnisse bei der Auflösung eines Salzes Kälte erzeugen; z. B. giebt festes Kochsalz mit Schnee zusammengebracht in Folge ihrer Verbindung eine Lösung, die flüssig wird, weil ihr Gefrierpunkt unter  $0^{\circ}$  liegt; die latente Wärme, welche für die Schmelzung beider gebraucht wird, wird der thermometrischen Wärme der Mischung entnommen, deren Temperatur dabei bedeutend sinkt.

Diese Einschränkung, die BERTHELOT an seinem Principe anbrachte, war richtig, aber nicht allgemein genug. Allerdings gehören die Aenderungen der latenten Wärme beim Uebergang der Aggregatzustände in einander zu den Aenderungen der gebundenen Energie, welche für den Eintritt chemischer Reactionen nicht maßgebend sind, da die chemischen Verwandtschaftskräfte bei ihnen nicht betheiligt sind. Aber aufer den Aenderungen der latenten Wärme im gewöhnlichen Sinne, die man direct bestimmen kann, finden bei complicirten Umsetzungen analoge Aenderungen der gebundenen Energie statt, die man direct nicht ihrer Gröfse nach anzugeben im Stande ist. Hierzu gehört der Einfluß der Aggregationsänderung bei der Auflösung eines festen Metalles in einer verdünnten Säure zu der wässerigen Lösung eines Salzes u. a.

---

Bei einem von selbst eintretenden chemischen Prozesse leisten jedenfalls die chemischen Kräfte positive innere Arbeit; ferner nimmt jedenfalls die freie Energie  $H$  ab; ihre Abnahme ist gleich jener inneren Arbeit der chemischen Kräfte; und wenn ihre Abnahme nicht zur Gewinnung äufserer Arbeit ausgenutzt wird, wird eine ihr äquivalente Wärmemenge entwickelt. In der calorimetrisch zur Beobachtung gelangenden sogenannten Wärmetönung des Processes erscheint aber außerdem noch das Aequivalent der Abnahme der gebundenen Energie, oder entbundene latente Wärme im weiteren Sinne. Wie die vorstehenden Betrachtungen lehren, kann aber auch bei einem freiwillig eintretenden Vorgange die gebundene Energie zunehmen, so daß die „Wärmetönung“ kleiner wird als die Abnahme der freien Energie, so daß sie sogar negativ, d. h. zu Kälteerzeugung wird, und die Gesamtenergie wächst, während die freie Energie stets abnehmen muß.

§ 67. Die äußere Arbeitsleistung und die Aenderungen der gesamten inneren Energie.

In den complicirteren Fällen, in denen es sich nicht um eine einfach bekannte Aggregationsänderung handelt, bot nun zunächst die Thermochemie kein Mittel, um aus der Wärmetönung einen Schlufs zu ziehen auf die innere Arbeit der chemischen Kräfte allein, also auf die Abnahme der freien Energie. Zu deren Bestimmung kann man aber, wie wir jetzt erkennen, gelangen, indem man den Proceß nicht irreversibel, wie bei der directen Vereinigung, sondern reversibel leitet und zum Gewinn äufserer Arbeit benutzt, die dann gleich  $(-dH)$  ist. Solches kann z. B. geschehen, wie wir schon erkannt haben, wenn wir den Proceß in einem galvanischen Element vor sich gehen lassen und zur Stromerzeugung verwenden; diese kann dann zur Anhäufung elektrischer Quanta führen, die einen frei verwandelbaren Energievorrat darstellen; oder der Strom kann durch seine elektrodynamischen Wirkungen zur Lieferung mechanischer Arbeit herangezogen werden. Lassen wir ein galvanisches Element isotherm Stromarbeit liefern, so ist diese gleich  $(-dH)$ , und ebenso die reversible Arbeitsgewinnung in anderen Fällen. Diese hat in allen solchen Fällen den Betrag:

$$\begin{aligned} \sum_a P_a d v_a &= -dH \\ &= -dU + d(\vartheta S) \end{aligned}$$

Nur ausnahmsweise wird  $(\vartheta S)$ , die gebundene Energie, constant

bleiben, so daß die äußere Arbeitsleistung auch gleich der Abnahme der gesammten inneren Energie  $U$  ist; im Allgemeinen wird in Folge von Aenderungen der latenten Wärme im weiteren Sinne auch  $(\vartheta S)$  sich bei dem Prozesse ändern. Entweder kann nun durch Freiwerden von latenter Wärme auch  $(\vartheta S)$  abnehmen; dann trägt das Nichts bei zur äußeren Arbeitsleistung; der Theil von  $(-dU)$ , welcher gleich ist  $-d(\vartheta S)$ , wird durch das hinzutretende Glied  $+d(\vartheta S)$  aufgehoben; es erscheint aber dann auch noch neben der äußeren Arbeitsleistung positive Wärmeentwicklung, die gleich ist der entbundenen latenten Wärme im weiteren Sinne:  $-d(\vartheta S) = -dQ$ , wie auf Seite 284, unten. Oder es kann auch der Fall eintreten, daß bei dem Prozesse neue latente Wärme gebunden wird; dann ist  $(d\vartheta S)$  positiv und ebenso  $dQ = d(\vartheta S)$ ; d. h. der Proceß geschieht (wenn isotherm) mit positiver Wärmezufuhr von außen, oder mit negativer Wärmeentwicklung. Die äußere Arbeitsleistung hat in diesem Falle den Wert:

$$\sum_{\alpha} P_{\alpha} d v_{\alpha} = -dU + dQ$$

das heißt: es wird äußere Arbeit geleistet nicht nur auf Kosten der inneren Gesamtenergie, sondern darüber hinaus noch in einem Betrage, welcher äquivalent ist der Wärme  $dQ$ , die der Umgebung entnommen werden muß, damit die Temperatur des Arbeit liefernden Systems constant bleibt. Derartige Fälle, die auch sonst vorkommen, findet man bei reversibel geleiteten chemischen Processen beispielsweise bei gewissen galvanischen Elementen. Es giebt in der That solche, die mehr Stromarbeit liefern als der Abnahme ihrer inneren Energie entspricht. Im Einzelnen sind die Vorgänge in derartigen Fällen folgende. Die chemischen Kräfte liefern reversible Arbeit, und die innere Energie nimmt zuerst in ihrem Theile  $H$  entsprechend ab. Die mit den chemischen Processen in diesem Falle verknüpfte Vermehrung der gebundenen Energie geschieht auf Kosten hinzugezogener Wärme der Umgebung; die Vermehrung der gebundenen Energie und die Abnahme der freien Energie geben zusammen eine Aenderung der Gesamtenergie, die mindestens eine absolut genommen geringere Abnahme ist, als diejenige der freien Energie, die aber auch zu einer Zunahme werden kann.

Bisher haben wir nur isotherme Prozesse näher ins Auge gefaßt, bei denen die reversible äußere Arbeit gleich ist  $(-dH)$ . Nachdem wir durch sie zum Verständniß der stattfindenden Vorgänge gelangt sind, wollen wir auch noch kurz nicht-isotherme

Processe betrachten. Für solche würde aus dem 1. Hauptsatze folgen:

$$\sum_{\alpha} P_{\alpha} dv_{\alpha} = -dU + dQ$$

und da allgemein  $U = H + \vartheta S$ , folgt weiter:

$$\left. \begin{aligned} \sum_{\alpha} P_{\alpha} dv_{\alpha} &= -dH - d(\vartheta S) + dQ \\ &= -dH - \vartheta dS - Sd\vartheta + dQ \end{aligned} \right\} \quad (83)$$

Der Proceß soll reversibel, mit größtmöglichem Arbeitsgewinn geleitet werden; dann ist  $dQ = \vartheta dS$ , und es wird:

$$\sum_{\alpha} P_{\alpha} dv_{\alpha} = -dH - Sd\vartheta$$

Dies bedeutet: äußere Arbeit wird geleistet einerseits auf Kosten der freien Energie  $H$ , jetzt aber auch andererseits durch den einen Theil ( $-Sd\vartheta$ ) von der Abnahme der gebundenen Energie, entsprechend den Betrachtungen auf Seite 275 und 276. Die Aenderung der freien Energie ist jetzt auch nicht mehr, wie bei den isothermen Processen, für constantes  $\vartheta$  zu nehmen; sondern ausführlich wäre die letzte Gleichung zu schreiben:

$$\sum_{\alpha} P_{\alpha} dv_{\alpha} = - \sum_{\alpha} \frac{\partial H}{\partial v_{\alpha}} dv_{\alpha} - \frac{\partial H}{\partial \vartheta} d\vartheta - Sd\vartheta$$

wie auch aus den Gleichungen (79a) und (79b) hervorgehen würde. Den anderen Theil ( $-\vartheta \cdot dS$ ) der Abnahme der gebundenen Energie ist gleich der nach außen abgegebenen Wärmemenge ( $-dQ$ ). — Im Uebrigen ist ohne nähere Ueberlegung klar, daß, wenn der für isothermen Verlauf erforderliche Wärmeaustausch ganz oder theilweise verhindert wird, im ersteren Falle von vor. Seite, oben, aufer der äußeren Arbeitsleistung Erwärmung, im zweiten Falle Abkühlung eintritt.

Für nicht-isotherme irreversible Prozesse gilt auch noch die Gleichung (83) für die äußere Arbeitsleistung; es folgt auch durch Ausführung von  $dH$ :

$$\sum_{\alpha} P_{\alpha} dv_{\alpha} = - \sum_{\alpha} \frac{\partial H}{\partial v_{\alpha}} dv_{\alpha} - \frac{\partial H}{\partial \vartheta} d\vartheta - Sd\vartheta - \vartheta dS + dQ$$

und nach (79a):

$$\sum_{\alpha} P_{\alpha} dv_{\alpha} = - \sum_{\alpha} \frac{\partial H}{\partial v_{\alpha}} dv_{\alpha} - \vartheta \cdot dS + dQ$$

Während nun für reversible Prozesse die Summe der beiden letzten Glieder verschwindet, tritt bei irreversiblen eine stärkere Entropie-

vermehrung  $dS$  ein, so daß  $(-\vartheta dS + dQ)$  einen negativen Werth erhält. Das erste Glied  $\left(-\sum_a \frac{\partial H}{\partial v_a} dv_a\right)$  stellt also das Maximum der äußeren Arbeit dar, welches bei reversiblen Verlauf eines Processes geleistet wird; bei irreversiblen Verlauf desselben wird die äußere Arbeitsleistung kleiner.

Schließlich soll noch bemerkt werden: wenn auch isotherme Prozesse, bei denen  $H$  abnimmt, von selbst eintreten können, so treten sie doch nicht immer auch thatsächlich ein. Dadurch erklärt sich das Bestehen labiler Zustände, wie Ueberfrieren geschmolzener Körper, Uebersättigung von Lösungen und von Dämpfen, sowie das labile Gleichgewicht von chemischen Verbindungen oder auch von Gemischen, wie bei den explosiven. Man kann ihren Zustand vergleichen mit der Lage eines schweren Gewichtes dicht neben einem jähen Absturz; in beiden Fällen genügt der Hinzutritt einer kleinen auslösenden fremden Energie, um das System in Bewegung zu setzen, bei der es den labilen Zustand dauernd verläßt. Für den Sinn der alsdann eintretenden Aenderung gilt wieder, wie in der Mechanik, daß die potentielle Energie abnehmen muß, so in der Thermodynamik isothermer Prozesse, daß die freie Energie abnimmt.

#### § 68. Satz für die bei isothermen Aenderungen zuzuführende Wärmemenge.

Die zugeführte Wärmemenge  $dQ$  ist im Allgemeinen, wie wir auf Seite 179 und 180 sahen, nicht zu betrachten als das Differential einer angebbaren durch den Zustand des Körpersystems definirten Function. Wir können trotzdem bei vorhandenen Aenderungen sehr wohl  $dQ$  geradeso theilen, wie bei partieller Differenzirung das totale Differential einer Function mehrerer Variablen, und wollen diese Theile von  $dQ$  dann auch ähnlich schreiben. Wenn sich die Variable  $v_a$  ändert um  $dv_a$ , während alle anderen der  $v$  und auch  $\vartheta$  constant bleiben, muß dem System zugeführt werden eine Wärmemenge, die wir schreiben wollen als:

$$\frac{\partial Q_a}{\partial v_a} dv_a$$

So sind die Theile der zugeführten Wärmemenge für die Aenderungen der verschiedenen  $v_a$  einzeln genommen ausdrückbar; und

ebenso diejenige, wenn alle  $v_a$  constant gehalten werden und nur die Temperatur sich ändern soll, wobei dann die Wärmemenge:

$$\frac{\partial Q_\vartheta}{\partial \vartheta} d\vartheta$$

zuzuführen ist. Es besteht aber der wesentliche Unterschied gegenüber dem (nicht erfüllten) Falle der Existenz einer Function  $Q$  von  $\vartheta$  und von allen  $v_a$ , daß zwar jedes einzelne  $Q_a$  und ebenso  $Q_\vartheta$  eine bestimmte angebbare Function ist, daß diese Functionen untereinander aber nicht gleich sind.

Nun ist allgemein:

$$dQ = dU + \sum_a P_a dv_a$$

und also:

$$\sum_a \frac{\partial Q_a}{\partial v_a} dv_a + \frac{\partial Q_\vartheta}{\partial \vartheta} d\vartheta = \sum_a \frac{\partial U}{\partial v_a} dv_a + \frac{\partial U}{\partial \vartheta} d\vartheta + \sum_a P_a dv_a$$

In dieser Gleichung würde analog der Gleichung (4) sich  $\frac{\partial U}{\partial \vartheta}$  als das mechanische Aequivalent der specifischen Wärme bei Constanz aller  $v_a$  ergeben. Es folgt weiter für jeden Index  $a$ :

$$\frac{\partial Q_a}{\partial v_a} = \frac{\partial U}{\partial v_a} + P_a$$

und nach (79 b):

$$\frac{\partial Q_a}{\partial v_a} = \frac{\partial(U - H)}{\partial v_a}$$

In  $H$  ist  $\vartheta$  constant zu nehmen, und entsprechend ist ja auch für  $\partial Q_a$  die Veränderung des  $v_a$  bei constant gehaltener Temperatur vorzunehmen. Weiter ist nach (72):

$$U - H = \vartheta \cdot S$$

gleich der gebundenen Energie. Wenn nun z. B. das  $v_a$  die Menge des dampfförmigen Anteiles eines Gemisches von Flüssigkeit mit ihrem Dampf bedeutet, oder des flüssigen bei festem Körper mit Flüssigkeit (wie  $1-x$  in § 55 Seite 231), so folgt analog zu (62), daß  $\frac{\partial Q_a}{\partial v_a}$  die Bedeutung einer latenten Wärme pro Masseneinheit hat. Denn es ist die Wärmemenge, welche bei constant gehaltener Temperatur zuzuführen ist, wenn  $dv_a$  verdampft, bzw. schmilzt, dividirt durch  $dv_a$ . Die Gleichung:

$$\frac{\partial Q_a}{\partial v_a} = \frac{\partial(\vartheta S)}{\partial v_a}$$

sagt also aus, daß die gebundene Energie  $\vartheta S$  zunächst für die besprochenen Fälle die latente Wärme bedeutet. Die Nomenclatur als latente Wärme hat man zwar bisher nicht angewendet auf andere Zustandsänderungen als diejenigen des Aggregatzustandes; aber wir können, wie in § 65 sie mit gutem Recht verallgemeinern, und auch bei Lösung eines festen Salzes o. ä. in Wasser, oder bei chemischen Processen von „latenter Wärme“ sprechen, die in das Körpersystem eintreten muß, wenn ohne Aenderung der Temperatur die Variable  $v_a$  um  $d v_a$  wachsen soll.

Die Differentiation nach  $v_a$  soll bei constantem  $\vartheta$  geschehen; bei Benutzung von (80 b) wird daher:

$$\frac{\partial Q_a}{\partial v_a} = \vartheta \frac{\partial S}{\partial v_a} = \vartheta \frac{\partial P_a}{\partial \vartheta} \quad (84)$$

oder, da:

$$\vartheta \frac{\partial P_a}{\partial \vartheta} = \frac{\partial P_a}{\partial \vartheta / \vartheta} = \frac{\partial P_a}{\partial \log \vartheta}$$

kann auch geschrieben werden:

$$\frac{\partial Q_a}{\partial v_a} = \frac{\partial P_a}{\partial \log \vartheta} \quad (84a)$$

Das spricht einen wichtigen, allgemeinen Satz aus, der gerade bei chemischen Aenderungen sehr wesentlich ist: Die Wärmemenge, welche dem System zugeführt werden muß, um die Temperatur constant zu halten, wenn sich  $v_a$  ändert (latente Wärme im weiteren Sinne), ist gleich dem partiellen Differentialquotienten der Kraft  $P_a$  genommen nach  $\log \vartheta$ .

Wenden wir diesen Satz auf die isotherme Ausdehnung eines Gases an, so ist zu setzen:

$$P = \frac{R\vartheta}{v}$$

also:

$$\vartheta \frac{\partial P}{\partial \vartheta} = \frac{R\vartheta}{v} = P$$

oder:

$$\frac{\partial Q_v}{\partial v} = P$$

Das ist der Wert der Wärme für  $dv = 1$  gerechnet, die einem isotherm sich ausdehnenden Gase zuzuführen ist, und die als „latente“ Wärme in dasselbe eintritt und seine gebundene Energie vermehrt. Ein Gas, das in dieser Weise Arbeit leistet, entnimmt

also Wärme aus seiner Umgebung, und zwar ist letztere der äußeren Arbeit  $Pdv$  äquivalent. Da nun für ein vollkommenes Gas die innere Energie vom Volumen unabhängig ist, gewinnt man folgende Vorstellungsweise: das Gas leistet Arbeit auf Kosten seiner freien Energie; um ebenso viel wie diese abnimmt, nimmt die gebundene Energie, „latente“ Wärme im weiteren Sinne, durch Entnahme von Wärme aus der Umgebung zu, so daß die Gesamtmenge constant bleibt. Ein isotherm sich ausdehnendes Gas gehört also zur Kategorie derjenigen thermodynamischen Systeme, die Arbeit isotherm liefern auf Kosten äußerer Wärme.

§ 69. Grundlagen einer Theorie galvanischer Elemente.  
Anwendung auf das Daniell'sche.

Durch die in der Gleichung (84) ausgesprochene Beziehung sind sehr wichtige neue Einblicke gewonnen worden in das Gebiet des Zusammenhanges zwischen chemischen Processen und den mit ihnen verbundenen galvanischen Strömen. Es sei  $I$  die Intensität eines solchen;  $W$  der Widerstand des Leiters, etwa eines Drahtes, in dem er unterhalten wird. Damit letzteres dauernd der Fall ist, müssen wir Unterschiede des Potentials  $\varphi_0$  am Anfange und demjenigen  $\varphi_1$  am Ende des stromdurchflossenen Leiters haben. Messen wir die vorkommenden Größen nach elektromagnetischen Einheiten, oder überhaupt nach irgend einem zusammenhängenden System absoluter Einheiten, so ist nach dem OHM'schen Gesetz das Product  $I.W$  nicht nur proportional, sondern gleich der Potentialdifferenz der Enden:

$$I.W = \varphi_0 - \varphi_1$$

Die hier gebrauchte Potentialfunction<sup>1)</sup> der Elektrizität hat nun wesentlich den Sinn, daß entgegen den elektrischen Kräften eine Arbeit gleich dem Werthe der Potentialfunction angewendet werden muß, wenn eine Elektrizitätsmenge  $+1$  aus unendlicher Entfernung an diejenige Stelle gebracht werden soll, an welcher jener Werth des Potentials herrscht. Dabei ist der Werth der Potentialfunction im Unendlichen gleich Null gesetzt. Um nun fortdauernd neue positive Elektrizität in das positive Ende des Drahtes, also in dasjenige mit dem höheren Potential  $\varphi_0$  hineinzudrängen gegen die Abstosung der bereits vorhandenen Elektrizität, ist für jedes Einheitsquantum ein Arbeitsaufwand  $\varphi_0$  erforderlich, wenn das Einheitsquantum aus

<sup>1)</sup> Statt der folgenden Auseinandersetzung könnte mit der Anmerkung auf der nächsten Seite fortgefahren werden. A. d. H.

dem Unendlichen entnommen wird; wird gleichzeitig ein Einheitsquantum positiver Elektrizität vom anderen Ende herausgenommen und ins Unendliche entfernt, so wird dabei von den elektrischen Kräften die Arbeit  $\varphi_1$  geleistet. Das Hineintreiben eines positiven Einheitsquantums in das eine Ende und die Herausnahme eines gleichen aus dem anderen Ende des Leiters erfordert also einen Arbeitsaufwand gleich der Potentialdifferenz  $\varphi_0 - \varphi_1$ . Dieselbe Arbeit muß aufgebraucht werden, um ein negatives Einheitsquantum in das negative Ende mit dem Potential  $\varphi_1$  einzutreiben und ein gleiches aus dem anderen Ende austreten zu lassen. Nun besteht ein Strom von der Stärke  $I$  darin, daß in der Zeiteinheit die positive Elektrizitätsmenge  $I/2$  einen Querschnitt in der einen, die gleich große negative ihn in der entgegengesetzten Richtung passiert, so daß dadurch insgesamt ein Ueberschuß an positiver Elektrizität gleich  $I$  auf der einen, und ein ebenso großer an negativer auf der anderen Seite des Querschnitts entsteht (der aber bei stationärem Strom durch Zufluß bzw. Abfluß von bzw. zu den benachbarten Leiterstücken ausgeglichen wird).  $I/2$  ist also auch die Menge an positiver Elektrizität, die während einer Secunde an dem einen Ende eintritt, am anderen austritt; und eine ebenso große Menge negativer tritt an letzterem ein und an ersterem aus. Zur Aufrechterhaltung eines solchen Stromes ist nach dem Obigen für jede der beiden Elektrizitäten ein Arbeitsaufwand von  $(\varphi_0 - \varphi_1)I/2$  erforderlich; für beide zusammen also  $(\varphi_0 - \varphi_1) \cdot I$ ; und zwar dies während einer Zeiteinheit; während der Zeit  $t$  also:

$$(\varphi_0 - \varphi_1) \cdot I \cdot t$$

Diese Arbeit, welche verbraucht werden muß, um den Strom in Gang zu erhalten, ist auch gleich seiner eigenen Arbeitsfähigkeit,<sup>1)</sup> und kommt, wenn sie nicht anderweitig nutzbar gemacht wird, wieder zum Vorschein als in dem durchflossenen Leiterstück entwickelte Wärme. Führen wir das OHM'sche Gesetz in seiner oben hingeschriebenen Form ein, so folgt:

$$(\varphi_0 - \varphi_1) I \cdot t = I^2 \cdot W \cdot t$$

und daß die Stromwärme dieses Gesetz der Abhängigkeit von  $I$ ,  $W$  und  $t$  befolgt, ist seit JOULE bekannt. Der obige Werth ist das

<sup>1)</sup> Der obige Ausdruck läßt sich für diese Arbeitsfähigkeit des Stromes selbst begrifflich einfacher ableiten, da bei dem Fließen der Elektrizitätsmenge + 1 von der Stelle des höheren Potentials  $\varphi_0$  zum niedrigeren  $\varphi_1$  die elektrischen Kräfte gemäß der Definition des Potentials die Arbeit  $\varphi_0 - \varphi_1$  leisten.

mechanische Aequivalent der Stromwärme oder die Stromarbeit, zunächst in dem durchflossenen Leiterstücke vom Widerstande  $W$ . In einem ganzen in sich zurücklaufenden Strom vom Gesamtwiderstande  $W$ , in welchem die elektromotorische Kraft  $E$  wirksam ist, ist die Stromarbeit:

$$I^2 \cdot W \cdot t = I \cdot E \cdot t \quad (85)$$

Wie die Stromarbeit statt als irreversible JOULE'sche Wärme als äquivalente mechanische Arbeit reversibel gewonnen werden kann, ist in § 61 Absatz 2 auseinander gesetzt worden.

Bei den galvanischen Ketten wird nun die elektromotorische Kraft gewonnen durch die Thätigkeit chemischer Kräfte, indem wir in den Batteriezellen Flüssigkeiten und Metalle anwenden, zwischen denen chemische Prozesse langsam vor sich gehen, indem sich die gegenseitige Verwandtschaft geltend macht. Die chemischen Prozesse in den Zellen können im Allgemeinen theils gegen die Verwandtschaften vor sich gehen (z. B. die sogenannte Wasserzersetzung), theils mit denselben. Beim DANIELL'schen Element haben wir im Wesentlichen Zink und Kupfer hineintauchend in Kupfersulfatlösung; nur damit sich nicht von selbst Kupfer auf dem Zink niederschlage, wird letzteres mit verdünnter Schwefelsäure umgeben, die z. B. in einer Thonzelle enthalten sein kann. Beim Stromdurchgang löst sich Zink auf zu Zinksulfat, während auf der anderen Seite aus Kupfersulfat Kupfer niedergeschlagen wird und sich auf der Kupferplatte absetzt. Das ist ein Proceß, der im Sinne activer chemischer Verwandtschaft wirkt; denn wir können direct beobachten, daß beim Hineinbringen von Zink in Kupfersulfatlösung sich Zink auflöst auf Kosten von Kupfer, welches niedergeschlagen wird. Die Verwandtschaft zwischen Zink und Schwefelsäure ist größer als die zwischen Kupfer und Schwefelsäure; in Folge dessen überwindet Zink das Kupfer und drängt es heraus aus der Verbindung mit der Schwefelsäure. Geschieht dieser Proceß direct und irreversibel, so findet chemische Wärmeentwicklung bei ihm statt. Statt ihrer wird im DANIELL'schen Elemente (wie wir sehen werden der ganzen Menge nach) reversible Stromarbeit geliefert. Für die in den Zellen durch den Strom hervorgebrachten Zersetzungen gelten, wie FARADAY nachgewiesen hat, die Gesetze, daß das Quantum der abgeschiedenen Producte proportional ist der Stärke und der Dauer des Stromes; und daß durch denselben Strom in derselben Zeit aus verschiedenen Verbindungen äquivalente Mengen von Zersetzungsproducten ab-

geschieden werden. Wenn ein Strom von der Stärke 1 während der Zeiteinheit die betrachtete Zelle durchfließt, werden gewisse (die „elektrolytischen Aequivalente“) äquivalente Mengen von irgend welchen Stoffen abgeschieden. Wenn die Abscheidung derselben äquivalenten Mengen außerhalb der Zelle, irreversibel, vor sich ginge, möge durch sie die Wärmemenge  $A$  entwickelt werden. Diese kann positiv sein, wie bei den Processen in den stromliefernden Elementen; sie kann auch negativ sein, wie in den Zersetzungs-zellen. Beim DANIELL'schen Elemente würde  $A$  die Wärmemenge bedeuten, welche bei der irreversiblen directen Auflösung eines elektrolytischen Aequivalentes Zink in Kupfersulfat frei wird, oder vielmehr, wie wir festsetzen wollen, das mechanische Aequivalent dieser Wärmemenge. Das ist die der Stromeinheit während der Zeiteinheit entsprechende chemische Arbeit. Die chemische Arbeit, durch welche ein Strom von der Stärke  $I$  hervorgebracht wird, der während einer Zeit  $t$  weitergeht, ist also  $A \cdot I \cdot t$ . Unter der Voraussetzung, daß die ganze chemische Arbeit im DANIELL'schen Element nicht als chemische Wärmeerzeugung auf-trete, sondern in äquivalente Stromarbeit verwandelt werde, deren Größe durch (85) gegeben ist, folgt mithin:

$$I \cdot E \cdot t = A \cdot I \cdot t$$

woraus alsdann folgen würde:

$$E = A$$

d. h. die elektromotorische Kraft wäre gleich der chemischen Arbeit für die Abscheidung eines elektrolytischen Aequivalentes.

Der Berechnung für ein DANIELL'sches Element sind folgende Zahlen zu Grunde zu legen. Die Auflösung von einem Gramm-Aequivalent (der 1 g Wasserstoff äquivalenten Menge) oder von 32,5 g Zink in  $\text{CuSO}_4$  unter Niederschlag von Kupfer giebt eine Wärmeerzeugung von 25 060 Gramm-Calorien. 1 Ampère löst in 1 Secunde 0,3382 mg Zink auf und schlägt die äquivalente Kupfermenge nieder, entsprechend einer chemischen Arbeit von 0,261 Gramm-Calorien oder von 0,261.424. g Gramm  $\times$  Meter = 26,1.424.981 Erg =  $1,09 \cdot 10^7$  Erg pro Secunde. Die Einheiten Ampère und Volt sind so festgesetzt, daß eine elektromotorische Kraft von 1 Volt einen Strom von 1 Ampère erzeugend pro Sekunde eine Arbeit von  $10^7$  Erg leistet. Daraus würde die elektromotorische Kraft von einem DANIELL'schen Element zu 1,09 Volt folgen, in guter Uebereinstimmung mit den Beobachtungen. Diese Uebereinstimmung

würde bedeuten, daß in der That die äußere Arbeit, also die von der elektromotorischen Kraft gelieferte Stromarbeit, äquivalent ist der ganzen chemischen Wärmeerzeugung, also wie wir sahen, gleich der Abnahme der ganzen inneren Energie  $U$ .

### § 70. Allgemeine Thermochemie polarisationsfreier Elemente.

Die hier und in anderen Fällen<sup>1)</sup> gefundene Uebereinstimmung glaubte man früher für allgemein gültig halten zu können. Weiter fand man aber auch galvanische Elemente, in denen nur an Stelle eines Theiles der chemischen Wärmeerzeugung äquivalente Stromarbeit auftrat, während der Rest als lokale Wärme an den Stellen der chemischen Action wie beim irreversiblen Proceß entwickelt wurde. Schließlich zeigte sich andererseits sogar, daß auch ebensolche Abweichungen vorkommen können wie bei den Kältemischungen, daß also eine Batteriezelle einen Strom von einer gewissen elektromotorischen Kraft hervorbringen kann und in den durchflossenen Leitern Wärme entwickeln oder äquivalente mechanische Arbeit leisten kann, während die in der Batterie selbst entwickelte Wärme negativ ist,<sup>2)</sup> indem an den Berührungsflächen der Metalle mit den Flüssigkeiten Kälte entsteht, oder indem der Zelle Wärme zugeführt werden muß, damit sie constante Temperatur behalte. Dies trifft zu in allen den Fällen, wo bei dem chemischen Proceß Verbindungen auftreten, welche eine größere Wärmecapazität und eine größere latente Wärme haben als die Substanzen vor der Umsetzung. Dieses Latentwerden von Wärme geht neben dem eigentlichen chemischen Proceß nebenher, ohne ihn zu hindern, und geschieht entweder auf Kosten von thermometrischer Wärme der Umgebung, oder auf Kosten von Stromwärme, die in den Substanzen der Batteriezelle auftritt. Die Auflösung eines festen Metalles wäre an und für sich schon ein derartiger Proceß, der Kälte erzeugen könnte, da das Metall, wenn auch chemisch verbunden, dabei in den flüssigen Aggregatzustand übergeht. Indessen entsteht in

---

<sup>1)</sup> Siehe JULIUS THOMSEN, Thermochemische Untersuchungen, Leipzig 1883, Bd. III, pag. 493. A. d. H.

<sup>2)</sup> F. BRAUN, Wied. Ann. 5, pag. 182, 1878; 16, pag. 561, 1882; 17, pag. 593, 1882. PAALZOW (Pogg. Ann. Jubelband, pag. 647, 1874) giebt auch schon den Fall einer Diffusionskette an, in welcher nicht nur bei Stromlieferung die Wärmeentwicklung in der Zelle negativ ist, sondern sogar schon ohne Stromlieferung die irreversible Diffusion der betreffenden Lösungen eine negative Wärmetönung giebt. A. d. H.

manchen Elementen, wie im DANIELL'schen, gleichzeitig dabei aus gelöstem Kupfer wieder metallisches; die bei der Auflösung des Zinks gebundene latente Wärme kann beim Niederschlag des Kupfers kompensirt werden. Sie wird es wirklich, wie unsere obige Berechnung zeigt, was bei den in mechanischer Beziehung nicht sehr abweichenden Eigenschaften von Zink und Kupfer erklärlich erscheint. Sie würde nicht mehr kompensirt oder überkompensirt werden, wenn an der anderen Elektrode sich ein von Zink in seinen Eigenschaften differenteres Metall, wie z. B. Eisen aus Eisensalzlösung, niederschlagen würde. In solchen Fällen wird bei der Thätigkeit der chemischen Kräfte, deren wahres Mafß die reversible Stromarbeit bildet, gleichzeitig im Element latente Wärme entweder frei oder gebunden und muß ihm entzogen oder zugeführt werden.

Ob einer dieser beiden Fälle und welcher von ihnen vorliegt, dafür haben wir bei den galvanischen Elementen noch ein anderes Kennzeichen in der Gleichung:

$$\frac{\partial Q_a}{\partial v_a} = \mathcal{J} \frac{\partial P_a}{\partial \mathcal{J}} \quad (84)$$

Das  $P_a$  ist so zu definiren, daß es die auf Aenderung von  $v_a$  hinwirkende „Kraft“ darstellt und  $P_a dv_a$  die von dem Körper gelieferte äußere Arbeit bei Aenderung von  $v_a$  um  $dv_a$  ist. Diese Arbeit ist bei dem stromliefernden Element während eines Zeitelementes  $dt$  nach (85):

$$I \cdot E \cdot dt$$

Nun ist nach der Definition der Stromstärke  $I dt$  die Elektrizitätsmenge, welche in der unitarischen Sprache während  $dt$  durch einen Querschnitt fließt (in der dualistischen Sprache fließt  $(I/2) dt$  positive Elektrizität in der einen, und ebenso viel negative in der entgegengesetzten Richtung). Nennen wir diese Elektrizitätsmenge  $d\varepsilon$ , so ist die Stromarbeit:

$$P_a dv_a = E d\varepsilon$$

und da die elektromotorische Kraft in der That diejenige Kraft ist, welche an  $\varepsilon$  angreift, ist also  $v_a = \varepsilon$  und  $P_a = E$ . Die linke Seite der Gleichung (84) bedeutet die Wärmemenge, welche dem galvanischen Element zugeführt werden muß, damit die Temperatur constant bleibe, während  $v_a = \varepsilon$  sich um  $dv_a = d\varepsilon = 1$  ändert, d. h. während die Elektrizitätsmenge 1 durch die Zelle hindurchströmt, oder wenn ein Strom von der Intensität  $I = 1$  eine Sekunde lang

hindurchfließt. Nennt man das mechanische Aequivalent dieser Wärmemenge  $Q_1$ , so wird die Gleichung (84):

$$Q_1 = \vartheta \frac{\partial E}{\partial \vartheta} \tag{86}$$

Die Gleichung (86) kann auch aus den Gleichungen (56) bis (60) abgeleitet werden. Letztere Gleichung lautete:

$$-J \frac{X}{\vartheta} = \frac{\partial p}{\partial x} \cdot \frac{\partial v}{\partial \vartheta} - \frac{\partial p}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\partial v}{\partial x}$$

Dabei lag zu Grunde, dafs die äufsere Arbeitsleistung des Systemes  $p dv$  sei. Jetzt ist zu setzen  $E$  statt  $p$ , und  $\epsilon$  statt  $v$ :

$$-J \frac{X}{\vartheta} = \frac{\partial E}{\partial x} \cdot \frac{\partial \epsilon}{\partial \vartheta} - \frac{\partial E}{\partial \vartheta} \cdot \frac{\partial \epsilon}{\partial x} \tag{60^*}$$

Neben  $\vartheta$  werde als andere unabhängige Variable  $x$  jetzt  $\epsilon$  gewählt; das kann man sich folgendermafsen veranschaulichen. Ein isolirter kleiner, ursprünglich ungeladener Conductor  $c$ , Fig. 33, berühre zuerst den isolirten positiven Pol eines galvanischen Elementes, dessen negativer Pol zur Erde abgeleitet ist. Dabei fliefsen durch das Element hindurch in  $c$  hinein die Elektrizitätsmenge  $+ d\epsilon/2$ , aus  $c$  heraus durch das Element zur Erde  $- d\epsilon/2$ , so dafs  $c$  die

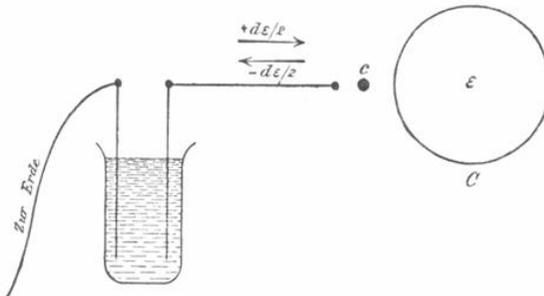


Fig. 33.

Ladung  $+ d\epsilon$  erhält. Weiterhin wird  $c$  mit dem sehr grossen isolirten, ebenfalls ursprünglich ungeladenen Conductor  $C$  in Berührung gebracht, und giebt dabei seine Ladung  $d\epsilon$  an  $C$  ab. Indem  $c$  wiederholt abwechselnd den positiven Pol des Elementes und  $C$  berührt, erhält letzterer die variable Ladung  $\epsilon$ . Dann ist offenbar der Zustand des Elementes Function von  $\epsilon$ ; denn proportional der durch das Element hindurchgegangenen Elektrizitätsmenge  $\epsilon$  wird eine gewisse Menge des einen Metalles (Zink bei DANIELL) gelöst und eine gewisse Menge eines anderen Metalles (Kupfer bei DANIELL) niedergeschlagen werden. Wird also  $\epsilon$  als die Variable  $x$  gewählt, so wird in (60\*)  $\partial \epsilon / \partial \vartheta = 0$  und  $\partial \epsilon / \partial x = 1$ , so dafs folgt:

$$J \cdot X = \vartheta \cdot \frac{\partial E}{\partial \vartheta}$$

Nach Gleichung (56) bedeutet aber  $X$  die Wärmemenge, welche zuzuführen

ist, wenn bei constanter Temperatur ( $d\vartheta = 0$ ) sich  $x$  um  $dx = 1$  ändert, oder jetzt  $\varepsilon$  um  $d\varepsilon = 1$ ;  $JX$  ist das mechanische Aequivalent von  $X$  und ist also identisch mit  $Q_1$  der Gleichung (86).

Für das DANIELL'sche Element ergab die obige Berechnung, daß die Stromarbeit gerade gleich ist der ganzen chemischen Arbeit; es wird also in ihm bei Stromlieferung thermometrische Wärme weder erzeugt noch verbraucht; oder es ist  $Q_1 = 0$ . Daraus folgt dann, daß für das DANIELL'sche Element auch  $\partial E / \partial \vartheta = 0$  sein muß, d. h. seine elektromotorische Kraft muß von der Temperatur unabhängig sein. Dies hat sich für Elemente mit concentrirter Kupferlösung und einer Zinklösung, deren specifisches Gewicht etwa 1,04 beträgt, in der That bestätigt.<sup>1)</sup> Für diese scheint  $Q_1$  exact gleich Null zu sein; bei anderen Concentrationen der Flüssigkeiten im DANIELL'schen Elemente zeigt sich eine geringe Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft von der Temperatur; entsprechend wird bei ihnen auch nicht  $Q_1$  ganz genau gleich Null sein. Nimmt dagegen die elektromotorische Kraft  $E$  einer Batteriezelle mit steigender Temperatur zu, so muß ihr nach (86) positive Wärme  $Q_1$  zugeführt werden, wenn ihre Temperatur constant gehalten werden soll; oder es würde bei Stromlieferung ohne Wärmezufuhr die Temperatur sinken; das Element gehört zur Kategorie derjenigen, welche mehr Stromarbeit liefern als der Wärmetönung äquivalent ist; oder seine elektromotorische Kraft  $E$  ist größer als die chemische Arbeit  $A$  für die Abscheidung eines elektrolytischen Aequivalentes. Wenn umgekehrt  $E$  mit wachsendem  $\vartheta$  abnimmt, so ist  $Q_1$  negativ, d. h. es muß dem Element Wärme entzogen werden behufs Temperaturconstanz; oder es gehört zur Classe derjenigen, bei denen die chemische Arbeit nur zum Theil in Stromarbeit umgewandelt wird; der Rest bleibt thermometrische Wärmeentwicklung. Zur Prüfung dieser Schlusfolgerung habe ich selbst<sup>1)</sup> Untersuchungen angestellt, und dann zunächst im hiesigen Laboratorium Herr S. CZAPSKI<sup>2)</sup>, der sie dem Sinne nach ausnahmslos bestätigt fand bei einer Reihe von galvanischen Elementen verschiedener Zusammensetzung. Zu genauer quantitativer Prüfung der Gleichung (86) fehlten ihm aber noch hinreichend sichere thermochemische Daten für die Größe der Wärmetönungen der stattfindenden Prozesse. H. JAHN bestimmte diese selbst aufs Neue für diejenigen galvanischen Elemente, an denen er auch die thermische Veränderlichkeit der elektromotorischen

<sup>1)</sup> H. v. HELMHOLTZ, Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. 1882, pag. 22 und pag. 825.

<sup>2)</sup> S. CZAPSKI, Inauguraldissertation Berlin; Ann. d. Phys. 21, p. 209, 1884.

Kraft maß, und erhielt auch quantitativ gute Uebereinstimmung der beiden Seiten der Gleichung (86).

Die Elemente, auf welche man diese Gleichung anwendet, müssen nach den Voraussetzungen bei deren Herleitung reversible chemische Prozesse liefern, d. h. bei Umkehr der Stromrichtung müssen auch die Zersetzungen wieder völlig rückgängig werden. Dies trifft z. B. nicht zu für Zellen, die bei Stromlieferung sich polarisieren, d. h. bei welchen die den Metallplatten anliegenden Flüssigkeitsschichten sich in einer Weise verändern, daß die elektromotorische Kraft dadurch herabgesetzt wird. Leider ist die Zahl der unpolarisierbaren Batterien verhältnißmäßig klein und ihr Aufbau etwas complicirt, so daß noch nicht für sehr viele Zersetzungsprozesse die Prüfung der Formel (86) vollständig durchgeführt worden ist.

In dieser ist  $Q_1$  die der arbeitenden Zelle während der Abscheidung bzw. Auflösung eines elektrolytischen Aequivalentes zuzuführende Wärmemenge, welche ihrerseits gleich ist dem Ueberschuß der Stromarbeit (85) für  $I = 1$  und  $t = 1$ , also dem Ueberschuß von  $E$  über die mechanisch gemessene chemische Wärme  $A$ , ebenfalls für die Zersetzung eines elektrolytischen Aequivalentes. Es wird also:

$$E - A = \vartheta \frac{\partial E}{\partial \vartheta} \quad (87)$$

Differentiation dieser Gleichung giebt:

$$- \frac{\partial A}{\partial \vartheta} = \vartheta \frac{\partial^2 E}{\partial \vartheta^2}$$

Da nun die chemische Wärme  $A$  mit der Temperatur nur innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler variirt, kann  $\partial^2 E / \partial \vartheta^2$  als verschwindend klein,  $\partial E / \partial \vartheta$  als constant oder  $E$  als lineare Function der Temperatur angesehen werden:<sup>1)</sup>

$$E = E_{\vartheta_0} + \text{Coefficient} \cdot (\vartheta - \vartheta_0)$$

und  $\partial E / \partial \vartheta$  wird gleich dem Coefficienten in dieser Formel, der durch die Beobachtungen direct bestimmt wird. In dieser Weise fand JAHN<sup>2)</sup> [unter Benutzung zweier Zahlen von GÖCKEL (G)]:

<sup>1)</sup> Vergl. CZAPSKI, Ann. d. Phys. **21**, pag. 231, 1884.

<sup>2)</sup> Es erschien wünschenswerth, an dieser Stelle nicht nur auf die Resultate von JAHN hinzuweisen, sondern sie in einer Weise aufzuführen, die dem von HELMHOLTZ in der Vorlesung Gesagten angepaßt ist. A. d. H.

Element:	$E$		Temperatur- Coefficient	$\vartheta \frac{\partial E}{\partial \vartheta}$	Chemische Wärme pro Grammäquivalent in Grammcalorien	$A$		$E - A$
	Elektromotorische Kraft in Volt bei 0°					Arbeitsäquivalent der chemischen Wärme pro elektro- lytisches Äqui- valent		
DANIELL mit stark ver- dünnten Sulfatlösungen Zn } SO <sub>4</sub> + 100H <sub>2</sub> O Cu }	1,0962		+0,0 <sub>4</sub> 34 (G)	+0,00928	25 055	1,0871 · 10 <sup>7</sup> Erg		+0,0091
Kupfer in Kupferacetat, Blei in Bleiacetat (arbeitet nach BRAUN unter starker Ab- kühlung)	0,47643		+0,0 <sub>3</sub> 385 (G)	+0,1051	8 261	0,35844 · 10 <sup>7</sup> Erg		+0,1179
WARREN DE LA RUE'S Element: Silber, Sil- berchlorid (fest), Zink- chlorid, Zink ZnCl <sub>2</sub> + 100H <sub>2</sub> O	1,0306		-0,0 <sub>3</sub> 409	-0,1116	26 085	1,1318 · 10 <sup>7</sup> Erg		-0,1012
+ 50H <sub>2</sub> O	1,0171		-0,0 <sub>3</sub> 21	-0,0573	24 541	1,0648 · 10 <sup>7</sup> Erg		-0,0477
+ 25H <sub>2</sub> O	0,9740		-0,0 <sub>3</sub> 106	-0,0551	23 574	1,0203 · 10 <sup>7</sup> Erg		-0,0463
Silber, Silberbromid, Zinkbromid, Zink ZnBr <sub>2</sub> + 25H <sub>2</sub> O	0,84095		-0,0 <sub>3</sub> 106	-0,0289	19 968	0,86637 · 10 <sup>7</sup> Erg		-0,0254

Später ist die Gleichung (87) von anderen Physikern auch noch für andere reversible Elemente bestätigt worden.<sup>1)</sup> Diese Bestätigung ist zugleich eine solche für die grundlegende Auffassung, daß die freie Energie das Maß der äußeren Arbeitsfähigkeit ist, und daß speciell bei einem chemischen Proceß nicht die gesammte Wärme-

<sup>1)</sup> Z. B. von RICH. LORENZ für Elemente mit geschmolzenen Salzen: Ztschr. f. anorgan. Chemie **19**, p. 283; **22**, p. 241, 1899. Zeitschrift für Elektrochemie Bd. 7, 1901, p. 753.

tönung, die er irreversibel liefern kann, sondern die reversible Stromarbeit, die seine freie Energie liefern kann, das Maß der chemischen Kräfte bildet. Die Messung der elektromotorischen Kräfte der galvanischen Elemente giebt also eine Bestimmung der freien Energie und der Stärke der chemischen Kräfte; und zwar ist nach den der Gleichung (86) vorausgehenden Ueberlegungen:

$$Ed\varepsilon = P_e d\varepsilon = - \frac{\partial H}{\partial \varepsilon} d\varepsilon$$

oder die elektromotorische Kraft ist die von den chemischen Processen bei ( $d\varepsilon = 1$ ) Abscheidung eines elektrolytischen Aequivalentes gelieferte freie Energie.

### § 71. Theorie der galvanischen Polarisation.

In den galvanischen Elementen geschehen die Prozesse bei der Stromproduction insgesamt im Sinne der überwiegenden chemischen Verwandtschaft, beim DANIELL'schen im Sinne derjenigen des Zinks zur Schwefelsäure, welche die des Kupfers überwältigt. Im Einzelnen sehen wir daher am Kupfer allein betrachtet einen Proceß entgegen der chemischen Kraft verlaufen. In analoger Weise können wir den in einem DANIELL'schen Element nutzbar werdenden Ueberschuß der Kraft des Zinks über die des Kupfers außerhalb des Elementes in einem Stromkreise verwenden zur Ueberwältigung anderer chemischer Verwandtschaften. Das geschieht in den Zersetzungszellen (Voltmeter), in denen die von galvanischen Batterien gelieferten Ströme benutzt werden, um gegen andere Verwandtschaften zu arbeiten. Bei der sogenannten elektrolytischen Wasserzersetzung z. B. ist das Resultat des Processes so, als ob die Bestandteile des Wassers von einander getrennt würden. Deren Verwandtschaft ist nun allerdings sehr viel stärker, als der von einem DANIELL'schen Elemente gelieferte disponible Ueberschuß der Kraft des Zinks; aber indem wir letzteren verdoppeln, indem wir zwei DANIELL'sche Elemente hintereinanderschalten, so daß sich ihre elektromotorischen Kräfte addiren, gelingt es auch das Wasser zu zersetzen; würden wir drei oder mehr Elemente anwenden, so geht die Zersetzung intensiver und lebhafter vor sich. In dieser Weise können auch stärkere Verwandtschaften überwunden werden. Die Größe der wirkenden elektromotorischen Kraft kann nun sehr gut noch viel feiner abgestuft werden, als in Schritten von je einem DANIELL, so daß wir genau ermitteln können, eine wie große elek-

tromotorische Kraft gerade eben im Stande ist, eine andere Verwandtschaft in einer Zersetzungszelle zu überwinden. Jene elektromotorische Kraft ist dann das Mafß der letzteren VerwandtschaftsgröÙe. Eine kleinere elektromotorische Kraft vermag diese Verwandtschaft nicht zu überwinden und kann einen Strom nicht erzeugen, da eine solche ja doch nach FARADAY'S Gesetzen in einem Elektrolyten nur in Verbindung mit Zersetzung eintreten kann.<sup>1)</sup> Es verhält sich also so, als ob in der Zersetzungszelle eine elektromotorische Kraft vorhanden ist, die derjenigen der activen Elemente entgegenwirkt, und welche von letzteren übertroffen werden muß, damit überhaupt Strom eintritt. Ganz analog wäre der Fall, daß ich in den Stromkreis mehrerer hintereinandergeschalteter DANIELL'Scher Elemente eines umgekehrt einschalte, so daß in ihm Zink sich wieder niederschlagen und Kupfer lösen muß; dieses umgekehrte Element spielt dann die Rolle einer Zersetzungszelle, in welcher chemische Arbeit gegen die chemischen Kräfte geleistet wird; die chemische Arbeit  $A$  ist also in ihm negativ zu nehmen und entsprechend auch die elektromotorische Kraft  $E$ . Qualitativ verhält es sich jedenfalls bei anderen Zersetzungszellen analog; es tritt in ihnen eine elektromotorische Gegenkraft auf, die galvanische Polarisation.

Für das DANIELL'Sche Element (wenigstens bei gewissen Concentrationen der Lösungen) fand sich, wie wir sahen, die Annahme bestätigt, daß die ganze chemische Arbeit in Stromarbeit verwandelt werde. Schicke ich in ein solches DANIELL'Sches Element einen Strom von umgekehrter Richtung hinein, so verschwindet umgekehrt Stromarbeit und wird ganz in äquivalente chemische Energie verwandelt. Man könnte diese glatte Umsetzung von Stromenergie in chemische Arbeit auch für andere Zersetzungszellen annehmen. Schaltet man eine solche in den Stromkreis einer galvanischen Batterie ein, so wird von den chemischen Kräften in der Batterie positive, in der Zersetzungszelle negative Arbeit geleistet. Bei völliger Umwandlung von Stromenergie in chemische Arbeit muß die positive Arbeit in den Elementen größer sein als die negative in der Zersetzungszelle, oder im Grenzfall der Lieferung eines überaus schwachen Stromes ihr gleich. Unter den gemachten Voraussetzungen würde sich dann aus der negativen chemischen Arbeit in

---

<sup>1)</sup> Die Erklärung der sehr schwachen Ströme bei elektromotorischen Kräften kleiner als jener Grenzwert hat HELMHOLTZ gegeben in *Wiss. Abh. I*, p. 830, 917. Ueber diese „Convectionsströme“ s. auch *Ztschr. f. physik. Chem. Bd. 20*, p. 145.

der Zersetzungszelle nach der Gleichung  $E = A$  ihre elektromotorische Gegenkraft berechnen lassen.

Bei der Zersetzung von Wasser zu Wasserstoff und Sauerstoff wird das Aequivalent derselben Wärmemenge consumirt, die bei der Verbrennung von Wasserstoff erzeugt wird. Diese beträgt pro Grammäquivalent Wasserstoff (= 1 g) rund 34000 Grammc calorien. Die chemische Arbeit in einem DANIELL'schen Element beträgt pro Grammäquivalent 25060 Grammc calorien. Einer chemischen Arbeit von 34000 Grammc calorien würde daher eine elektromotorische Kraft von rund anderthalb Daniells entsprechen. Mindestens eine solche elektromotorische Kraft wäre daher auch nöthig, um die schwächste Wasserzersetzung zu unterhalten; oder die elektromotorische Gegenkraft der Polarisation bei der sogenannten Wasserzersetzung betrüge mindestens etwa anderthalb Daniell, was in der That auch meist nahezu der Fall ist.

Indessen hat dieser Werth nur die Bedeutung einer für gewöhnliche Verhältnisse geltenden unteren Grenze. Denn ebensowenig wie die beim DANIELL'schen Element zutreffende Gleichheit von elektromotorischer Kraft und positiver Wärmetönung bei allen Elementen gültig ist, ebensowenig ist die Gegenkraft der Polarisation einfach gleich der negativen Wärmetönung der Zersetzungsprocesse. Vielmehr kommt es auf die Veränderung der freien Energie an, und alle diejenigen physikalischen Bedingungen in den Zersetzungszellen, welche die Veränderung der freien Energie beeinflussen, beeinflussen auch den Werth der elektromotorischen Gegenkraft. Durch die Zersetzung verändert sich z. B. an den Elektroden die Zusammensetzung der Flüssigkeiten, deren Bestandtheile durch den Strom fortgeführt werden, und zwar mit verschiedener Geschwindigkeit (HITTORF's Wanderung der Ionen). Dabei erscheinen gewöhnlich die metallischen Substanzen, wenigstens die von großem Moleculargewicht, schwerer beweglich als die Säuren. Daraus gehen Concentrationsunterschiede der Flüssigkeitsschichten an den Elektroden hervor; die veränderte Concentration wirkt wiederum zurück auf die chemischen Processe und damit auch auf die Gegenkraft der Polarisation. Hierauf werden wir noch zurückkommen (Seite 316). Diese und andere Einflüsse bewirken, daß im Allgemeinen nicht einfach die Polarisation aus der Wärmeentwicklung bei der Wiedervereinigung der abgeschiedenen Bestandtheile berechnet werden kann. Vielmehr ist maßgebend der Ueberschuss an freier Energie, den die Zersetzungsproducte, z. B. das abgeschiedene Knallgas

dem unzersetzten, angesäuerten Wasser gegenüber besitzt, und daraus folgt der Werth der elektromotorischen Kraft der Polarisation in der Weise, daß bei Stromerzeugung die Abnahme der freien Energie in den Batteriezellen stärker oder im Grenzfall gleich sein muß der Zunahme der freien Energie in der Zersetzungszone, damit insgesamt eine Abnahme der freien Energie stattfindet. Die Veränderung der freien Energie ist aber stark abhängig von der Konzentration der Lösungen z. B. eines Salzes, aus welchem ein Metall abgeschieden wird. Andererseits ist z. B. bei der sogenannten Wasserzersetzung der Ueberschuß freier Energie des Knallgases über die des Wassers in hohem Grade vom Druck abhängig. Bei der Elektrolyse treten die Gase zuerst in Lösung in der elektrolytischen Flüssigkeit auf, und erst wenn in den die Elektroden berührenden Grenzschichten die aufgelöste Menge die Grenzen der Sättigung überschreitet, die bei gegebenem Drucke eintreten kann, werden sie sich in Bläschen ausscheiden. Die Vermehrung der freien Energie bei der sogenannten Wasserzersetzung erscheint darum im höchsten Grade veränderlich nach der Gassättigung der letzten den Elektroden anliegenden Flüssigkeitsschichten, und mit dieser ist daher die Polarisation auch abhängig vom Druck. Ein um so geringerer Arbeitsaufwand durch eine dazu angewendete elektromotorische Kraft wird nöthig sein, um neue Zersetzung hervorzubringen, je weniger von den betreffenden Gasen im Wasser schon aufgelöst ist. Vollkommen gasfreie Flüssigkeit wird die ersten Portionen entstehenden Gases mit einer bis unendlich steigenden Kraft heranziehen bzw. festhalten. Alle Umstände, welche die Gasbeladung der Schichten an den Elektroden beeinflussen, beeinflussen auch die Stärke der galvanischen Polarisation, so die Temperatur; die Schwierigkeit der Bildung der ersten Bläschen (§ 78 am Schluß), wie sie auch in dem großen Siedeverzug luftfreier Flüssigkeiten bekanntlich sehr auffällig hervortritt; die Diffusion der aufgelösten Gase aus gesättigten Schichten nahe an den Elektroden zu weniger gesättigten entfernteren hin; und vor Allem der Druck. Man kann die freie Energie des Knallgases als Function von Temperatur und Druck, und damit auch den Einfluß dieser Variablen auf die Gegenkraft der Polarisation berechnen.<sup>1)</sup> Für deren mit dem Druck wechselnden Theil ergibt sich die Formel:

$$A_1 - A_2 = 0,018868 \log \left( \frac{p_1}{p_2} \right)$$

<sup>1)</sup> HELMHOLTZ, Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. 31. Mai 1883, p. 647—665.

wo  $A_1$  die elektromotorische Kraft der Polarisation beim Druck  $p_1$  und  $A_2$  bei  $p_2$  ist.<sup>1)</sup> Diese Abhängigkeit läßt sich nun auch experimentell bestimmen. In einer evacuirten Wasserzersetzungszelle, in welcher der Druck im Mittel 10 mm Wasser betrug, fand ich bei allmählicher Abschwächung der äußeren elektromotorischen Kraft die letzten Reste der Gasentwicklung bei 1,64 Volt; in einer anderen Zelle unter 742 mm Quecksilberdruck als Grenze der Zersetzung 1,77 Volt; also eine Differenz von 0,13 Volt. Unsere obige Formel ergibt für dieses Verhältniß der Drucke einen Unterschied der Gegenkraft der Polarisation von 0,1305 Volt; innerhalb der bisher erreichten Grenzen der Genauigkeit in guter Uebereinstimmung mit dem angegebenen Resultat der Versuche.<sup>2)</sup>

---

### Drittes Kapitel.

#### Theorie der Lösungen.<sup>3)</sup>

---

#### § 72. Reversibler Wasserzusatz zu einer Lösung; dabei geleistete Arbeit.

Wir haben schon früher davon gesprochen, daß man auch den Proceß der Lösung z. B. eines Salzes in Wasser auf reversible

---

<sup>1)</sup> HELMHOLTZ, Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. 28. Juli 1887, p. 749—758.

<sup>2)</sup> Es war wohl angebracht, die nur skizzenhaften Andeutungen seiner Theorie der galvanischen Polarisation, wie HELMHOLTZ sie in der Vorlesung gegeben hat, nicht auszuführen, da man ja dann doch am Besten wohl nur seine beiden citirten Abhandlungen hätte abdrucken lassen können. Es sei nur erwähnt, daß in letzteren HELMHOLTZ die freie Energie mit  $\mathfrak{F}$  bezeichnet, statt mit  $H$ , wie oben; daß er Wärmemengen  $Q$  bzw.  $dQ$  dort calorisch gemessen nimmt, statt mechanisch, wie hier von § 62 ab; und daß in der ersteren jener Abhandlungen an einer Stelle mehrere Male Anode und Kathode verwechselt sind, worauf schon in der Ztschr. f. physik. Chemie XX, p. 146, 1896 aufmerksam gemacht wurde. Die Berichtigung anderer Versehen H.'s siehe in dem Wiederabdruck in den „Klassikern der exacten Wissenschaften“ Nr. 124, herausgegeben von M. PLANCK. A. d. H.

<sup>3)</sup> Die Theorie der Lösungen hat HELMHOLTZ in der Vorlesung selbst nur in kurzen Andeutungen in der Zeit von etwa einer halben Stunde gebracht. Wie im Vorwort erwähnt, hatte er an das im 1. Abschnitt der Thermodynamik Gesagte zunächst die cyklischen Systeme und die kinetische Gastheorie angeschlossen, dann erst den Begriff der freien Energie entwickelt, so daß die Theorie der Lösungen an das Ende des Semesters rückte. Er schloß aber mit dem Ausdruck des Bedauerns, „die letzten Auseinandersetzungen nur abgekürzt und flüchtig haben durchführen zu können“, obwohl sie „eigentlich

Weise vollziehen könne, während er beim directen Hineinbringen des Salzes irreversibel ist. Reversibel kann der Proceß durch einen uns schon dem Principe nach bekannten Vorgang geschehen, wenn er, wie in den Concentrationsketten, zur Leistung elektrischer Stromarbeit ausgenutzt wird; aber auch noch in anderer Weise kann die Anziehung, welche zwischen einem Lösungsmittel oder einer Lösung und einem Salz besteht, zum Arbeitsgewinn benutzt und der Proceß dadurch reversibel geleitet werden. Unter anderem äußert sich nämlich jene Anziehung auch darin, daß eine salzhaltige Flüssigkeit nicht mehr so leicht verdampft als eine mit Salz nicht verbundene. Die Folge ist eine Verminderung des Dampfdruckes über der Flüssigkeit; den Sättigungsdruck (und damit auch die Sättigungsdichtigkeit der Dämpfe) ist in Folge des Salzzusatzes geringer als über reinem Wasser von derselben Temperatur. Darauf kann man, wie wir sogleich erkennen werden, eine Trennung von Wasser und Lösung, im Grenzfall von Wasser und Salz begründen; wenn man also den Proceß der Lösung auf dem umgekehrten Wege vornimmt, so ist er reversibel.

Wir denken uns die Lösung (Fig. 34) in einem Cylinder befindlich, abgeschlossen durch einen Stempel. Anfänglich liege dieser (bei 1) dicht auf der Flüssigkeitsoberfläche an. Zuerst werde der Stempel in die Höhe gezogen; dann verdampft Wasser aus der Lösung; dabei ist der Druck beständig gleich derjenigen Spannung des Wasserdampfes, die über der betreffenden Salzlösung als maximale bestehen kann für die gegebene Temperatur, welche letztere während aller Vorgänge constant gehalten werden soll. Diese Spannung ist nicht so groß, wie die der Dämpfe über reinem Wasser von derselben Temperatur.

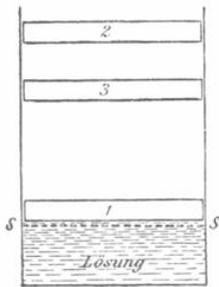


Fig. 34.

In Folge dessen kann man weiterhin, nachdem der Stempel bis zur Stellung 2 in die Höhe gezogen war, sich den Dampfraum von der Lösung durch eine Scheidewand (bei  $S \dots S$ , in Folge der Verdampfung ein wenig unterhalb der Stellung 1) abgesperrt denken, und dann ohne Eintritt von Condensation den Dampfraum so weit durch Druckvermehrung isotherm verkleinern,

die Grundlage der neueren Entwicklung der theoretischen Thermochemie bilden“. Der Ausarbeitung dieses Kapitels lagen unter diesen Umständen außer dem vorgetragenen Programme nur die Notizen in HELMHOLTZ' eigenem Vorlesungsbuche zu Grunde.

A. d. H.

dafs die Spannung gerade gleich wird dem Dampfdruck über reinem Wasser. Dies sei etwa bei Stellung 3 des Stempels der Fall. Schliesslich kann man dann durch weitere Volumverminderung, bei der man beständig die entwickelte Condensationswärme wegnimmt, den gesammten Dampf wieder verflüssigen; der Stempel ist dann sehr nahe wieder an seiner Anfangsstellung 1 angelangt; aber wir haben jetzt zwischen ihm und der Scheidewand  $S \dots S$  einen Theil des Wassergehaltes der Lösung aus ihr abgeschieden, während natürlich alles Salz vollständig in dem Rest der Lösung unterhalb der Scheidewand  $S \dots S$  verblieben ist. Die Reihe von einzelnen Proceduren hätten wir ebenso gut auch in umgekehrter Folge vornehmen können, und hätten alsdann der Lösung in reversibler Weise ein neues Quantum reinen Wassers zugeführt, indem wir dieses zuerst durch Heben des Stempels bis zur Stellung 3 verdampft, dann durch weiteres Heben bis Stellung 2 den Druck bis zur Spannung über der Salzlösung vermindert, dann die trennende Wand  $S \dots S$  weggenommen und durch Herabdrücken des Stempels allen Wasserdampf in die Lösung hineingetrieben hätten.

Die Arbeitsleistung bei der in der beschriebenen Weise ausgeführten Trennung eines Wasserquantums  $\delta w$  aus der Lösung können wir nun berechnen. Die Lösung sei dadurch charakterisirt, dafs sie die Wassermenge  $w$  und die Salzmenge  $s$  enthält. Als Mafs der Verdünnung kann dann dienen das Verhältnifs:

$$h = \frac{w}{s} \tag{88}$$

Die Dampfspannung über der Lösung sei  $p_h$ ; sie ist Function von  $h$  und enthält die Temperatur, bei der die isothermen Prozesse vorgenommen werden, als Parameter. Es sei ferner  $v_h$  das spezifische Volumen des über der Lösung gesättigten Dampfes. Bei dem ersten Theil der beschriebenen Prozesse, bei welchem der Stempel von Stellung (1) bis (2) gehoben wird, verdampft die Wassermenge  $\delta w$  aus der Lösung; dabei vermindere die letztere ihr Volumen um  $v_h \delta w$ , wo  $v_h$  nahezu das spezifische Volumen flüssigen Wassers ist; die stattfindende Volumenvergrößerung ist also  $(v_h - v_h) \cdot \delta w$ ; der Druck ist dabei constant gleich  $p_h$ ; es wird also der Arbeitsbetrag:

$$p_h \cdot (v_h - v_h) \cdot \delta w \tag{89}$$

nach aufsen geleistet. Bei dem zweiten Theilprocefs wird der von der Lösung getrennte Dampf zusammengedrückt, bis seine Spannung diejenige  $p_0$  (nämlich für  $s = 0$ ) des über reinem Wasser gesättigten Dampfes ist. Dabei wird nach aufsen die Arbeit geleistet:

$$\int_{p_h}^{p_0} p \cdot dv = \frac{p_0}{p_h} \int_{p_h}^{p_0} v \cdot dp$$

deren Betrag durch die negativen Werthe von  $dv$  natürlich negativ wird. In vorstehender Gleichung ist unter  $v$  das veränderliche Volumen der betrachteten Masse  $\delta w$  zu verstehen; wollen wir unter  $v$ , wie sonst in der Thermodynamik, das Volumen der Masseneinheit verstehen, so ist das betrachtete Volumen  $v \cdot \delta w$ , und die beim zweiten Theile des Processes nach außen geleistete Arbeit wird:

$$\left( p_0 v_0 - p_h v_h - \int_{p_h}^{p_0} v \cdot dp \right) \cdot \delta w \quad (90)$$

wo  $v_0$  (analog  $p_0$ ) das spezifische Volumen des über reinem Wasser gesättigten Dampfes bedeutet. Zuletzt wird der Dampf bis zur gänzlichen Verflüssigung comprimirt; nennen wir  $v_0$  das spezifische Volumen des reinen flüssigen Wassers, so ist die Volumenverminderung bei der Condensation von  $\delta w$  gleich  $(v_0 - v_0) \delta w$ ; und da der Druck constant gleich  $p_0$  bleibt, ist die bei dem letzten Theilprocess von außen aufgewendete Arbeit:

$$p_0 (v_0 - v_0) \cdot \delta w \quad (91)$$

Insgesamt ist also zur Trennung der Menge  $\delta w$  reinen Wassers aus der Lösung ein äußerer Arbeitsaufwand erforderlich gleich der Summe der mit den entsprechenden Vorzeichen zu nehmenden Ausdrücke (89), (90) und (91):

$$\begin{aligned} & \left\{ p_0 \cdot (v_0 - v_0) + \int_{p_h}^{p_0} v \cdot dp + p_h v_h - p_0 v_0 - p_h \cdot (v_h - v_h) \right\} \delta w \\ & = \left\{ p_h v_h - p_0 \cdot v_0 + \int_{p_h}^{p_0} v \cdot dp \right\} \delta w \end{aligned}$$

Dies ist bei der Umkehr des Gesamtprocesses der Werth der nach außen geleisteten Arbeit, wenn die Wassermenge  $\delta w = + dw$  der Lösung auf reversible Weise neu zugeführt wird. Indem ich nun den Wassergehalt  $w$  der Lösung als Zustandsvariable auffasse, ist andererseits die bei ihrer isothermen Aenderung um  $dw$  geleistete äußere Arbeit gleich:

$$- \frac{\partial H}{\partial w} dw$$

und es folgt also:

$$-\frac{\partial H}{\partial w} = p_h v_h - p_0 v_0 + \int_{p_h}^{p_0} v \cdot dp$$

Zunächst ist nun  $v_h$  sehr nahe gleich dem specifischen Volumen  $v_0$  des reinen Wassers, ferner aber auch beide sehr klein gegenüber dem im letzten Gliede auftretenden specifischen Volumen  $v$  des Dampfes, so daß die beiden ersten Glieder der rechten Seite vernachlässigt werden können. In dem Integral ist  $v$  das specifische Volumen von Wasserdampf, der vom ungesättigten Zustande beginnend bis zur Sättigung isotherm comprimirt wird. Dabei kann Gültigkeit der idealen Gasgesetze angenommen werden, so daß also gesetzt werden kann:

$$v = R_w \cdot \frac{\vartheta}{p}$$

wo  $R_w$  die Gasconstante für Wasserdampf bedeutet. Es wird mithin:

$$\int_{p_h}^{p_0} v \cdot dp = R_w \vartheta \int_{p_h}^{p_0} \frac{dp}{p} = R_w \cdot \vartheta \log \left( \frac{p_0}{p_h} \right)$$

und weiter:

$$-\frac{\partial H}{\partial w} = R_w \cdot \vartheta \log \left( \frac{p_0}{p_h} \right) \tag{92}$$

§ 73. Kräfte, mit denen das Wasser und das Salz von der Lösung festgehalten werden.

Nach der in § 64 gegebenen Erweiterung des Begriffes der Kraft wäre vorstehender Werth derjenige der Kraft, die bei der Vergrößerung der Variable  $w$  thätig ist; oder der Werth der Kraft, mit welcher das Wasser von der Lösung angezogen, bzw. bei der Wegnahme festgehalten wird. Der abgeleitete Ausdruck für diese Kraft läßt sich noch umformen bei Benutzung von Gesetzen, welche v. BABO und WÜLLNER für die Dampfspannungserniedrigung ( $p_0 - p_h$ ) gefunden haben. Sie ist nach ihren Versuchen bei starken Verdünnungen proportional der Salzmenge  $s$ , welche in der Flüssigkeit aufgelöst ist; und zwar ist selbstverständlich, daß es sich nur um das Verhältniß der Salzmenge  $s$  zur Wassermenge  $w$  handeln kann. Ferner fanden sie die relative Dampfspannungserniedrigung durch dieselbe Salzmenge für verschiedene Temperaturen unabhängig

von letzterer, so daß also innerhalb der Grenzen genügend starker Verdünnungen gesetzt werden kann:

$$\frac{p_0 - p_h}{p_h} = k \cdot \frac{s}{w} \quad (93)$$

wo  $k$  eine spezifische Constante des betreffenden Salzes ist. Statt (93) können wir bei Einführung von  $h = \frac{w}{s}$  auch schreiben:

$$\frac{p_0}{p_h} = 1 + \frac{k}{h}$$

und aus (92) wird dann:

$$-\frac{\partial H}{\partial w} = R_w \cdot \mathcal{J} \log \left( 1 + \frac{k}{h} \right) \quad (94)$$

Den Ausdruck der freien Energie  $H$  selbst findet man folgendermaßen. Die freie Energie der Masseneinheit der Lösung werde  $F_h$  genannt. Dann ist, da die Lösung die Masse  $(w + s)$  hat:

$$\begin{aligned} H &= (w + s) \cdot F_h \\ &= s(1 + h) \cdot F_h \end{aligned} \quad (95)$$

$H$  ist durch Vermittlung von  $h$  Function von  $w$ , während  $s$  als zweite unabhängige Variable neben  $w$  zu betrachten ist, von der  $H$  explicite und durch  $h$  implicite abhängt. Es ist daher:

$$\frac{\partial H}{\partial w} = s \cdot \frac{\partial}{\partial h} \left[ (1 + h) \cdot F_h \right] \cdot \frac{\partial h}{\partial w} = \frac{\partial}{\partial h} \left[ (1 + h) \cdot F_h \right] \quad (96)$$

Andererseits nach (94):

$$\frac{\partial H}{\partial w} = -R_w \cdot \mathcal{J} \cdot [\log(h + k) - \log h]$$

Die Gleichsetzung der rechten Seiten der beiden letzten Ausdrücke und die Integration nach  $h$  ergibt:

$$(1 + h) \cdot F_h = -R_w \cdot \mathcal{J} \cdot \{ (h + k) [\log(h + k) - 1] - h \cdot (\log h - 1) \} + G(\mathcal{J})$$

wo  $G(\mathcal{J})$  statt der Integrationsconstanten eine Function der als Parameter vorkommenden Temperatur sein kann. Vorstehende Gleichung vereinfacht sich noch zu:

$$(1 + h) \cdot F_h = -R_w \cdot \mathcal{J} \cdot \{ (h + k) \log(h + k) - h \log h - k \} + G(\mathcal{J}) \quad (97)$$

Nach (95) wird demnach die freie Energie der ganzen Lösung:

$$H = -R_w \cdot \mathcal{J} \cdot s \{ (h + k) \log(h + k) - h \log h - k \} + s \cdot G(\mathcal{J})$$

Hieraus würde  $\partial H / \partial s$  durch partielle Differentiation nach  $s$  folgen;

ebenso aber auch wieder direct aus (95) unter Benutzung von (96), (97) und (94):

$$\begin{aligned} \frac{\partial H}{\partial s} &= (1 + h) \cdot F_h + s \cdot \frac{\partial}{\partial h} [(1 + h) \cdot F_h] \cdot \frac{\partial h}{\partial s} \\ &= (1 + h) \cdot F_h - h \cdot \frac{\partial}{\partial h} [(1 + h) \cdot F_h] \\ &= (1 + h) \cdot F_h - h \cdot \frac{\partial H}{\partial w} \\ &= -R_w \cdot \mathcal{F} \cdot \{ (h + k) \log (h + k) - h \log h - k \} + G(\mathcal{F}) \\ &\quad + R_w \cdot \mathcal{F} \cdot h \{ \log (h + k) - \log h \} \end{aligned}$$

und schliesslich also:

$$-\frac{\partial H}{\partial s} = +R_w \cdot \mathcal{F} \cdot \{ k \log (h + k) - k \} + G(\mathcal{F}) \quad (98)$$

Gemäß der Bedeutung der freien Energie  $H$  ist  $-\frac{\partial H}{\partial s} \cdot \delta s$  der Werth der nach aufsen geleisteten Arbeit, wenn in reversibler Weise  $s$  um  $\delta s$  zunimmt, d. h. die Salzmenge  $\delta s$  neu der Lösung zugeführt wird. Nach unserer Verallgemeinerung des Kraftbegriffes ist also durch (98) der Werth der Kraft gegeben, mit der die Lösung das Salz anzieht, oder mit der das Salz an die Lösung gefesselt ist; und zwar in dem Sinne, daß (98) die nach aufsen geleistete Arbeit bei  $\delta s = 1$  repräsentirt, oder die Kraft für  $s = 1$ , d. h. die auf die Masseneinheit des Salzes wirkend zu denkende Kraft. Dieser Werth, nicht aber derjenige der gleichzeitigen Wärmetönung, mißt, wie in § 66 auseinandergesetzt, die Gröfse der chemischen Anziehung zwischen Salz und Lösung, ebenso wie (92) die Gröfse der chemischen Kraft zwischen Wasser und Lösung mißt.

Der Werth von (98) wird für  $h = \infty$ , d. h. für  $s = 0$  unendlich groß. In der That zeigen auch schon die von älteren Beobachtern ermittelten Gesetze für die Kraft, mit der das Salz von der Lösung festgehalten wird, daß sie um so größer ist, je weniger Salz in dem Wasser gelöst ist; und zwar so, daß, wenn man sich dem Salzgehalt Null nähert, die Kraft, mit welcher der Rest festgehalten wird, pro Gramm berechnet logarithmisch unendlich wird. Das stimmt mit der Erfahrung überein, daß es um so schwerer wird, irgend eine Abscheidung eines chemischen Bestandtheiles von einem Lösungsmittel vorzunehmen und bis zur Reinheit durchzuführen, je weiter man die Reinigung von dem fremden Bestandtheil schon getrieben

hat; wenn von letzterem nur noch unendlich wenig in der Lösung vorhanden ist, würde man auf unendlich große Kraft kommen.

Wir können jetzt auch einen Einfluss näher ins Auge fassen, von dem wir schon in § 71 erwähnten, daß er die galvanische Polarisation bei der Elektrolyse von Lösungen beeinflusst. Es ist übrigens höchstwahrscheinlich, daß auch die sogenannte Wasserzersetzung eine Elektrolyse von Lösungen ist. Zersetzt wird dabei an den Elektroden das gelöste Salz (Wasserstoffsalt gleich Säure); und zwar müssen dabei auch gleichzeitig im Inneren der Lösung die entgegengesetzt geladenen Bestandtheile, die Ionen zu den Elektroden hinwandern; das positive Metall bzw. die Wasserstoffionen zu der Kathode, der Sauerstoff oder der halogene Bestandtheil mit dem Säurerest zu der Anode. In Folge dessen wird nun z. B. bei der Elektrolyse von Kupfersulfat an der Kathode Kupfer abgeschieden, der Schwefelsäurerest  $\text{SO}_4$  dagegen fortgeführt, so daß die Concentration der Salzlösung an der Kathode durch den Strom vermindert wird. Je kleiner nun die dort noch vorhandenen Quanten Salz werden, um so größer wird die chemische Kraft, mit welcher der Rest festgehalten wird. Diese Kraft muß aber durch die fortführende Wirkung des Stromes überwunden werden, und der weitere Vorgang des elektrolytischen Processes wird daher immer schwerer und schwerer. Es entsteht daher auch in solchen Fällen eine Gegenkraft, eine „Polarisation“, die immer größer und größer würde bei ungestörter Andauer der Fortführung des Salzes durch den Strom. Aber der stationäre Zustand der Polarisation der Platte, der sich dabei ausbilden würde, wäre sehr leicht störbar; sobald man die an Salz verarmten Flüssigkeitsschichten durch Strömungen zur Mischung mit concentrirteren, der Anode näheren bringt, würde die Gegenkraft der Polarisation beseitigt oder doch vermindert werden, so daß sichere Messungen in solchen Fällen schwer ausführbar wären.

Das Resultat, daß der Werth von (98) für  $s = 0$  unendlich groß wird, bedeutet auch, daß neue Quantitäten des Salzes von vollkommen reinem Lösungsmittel mit unendlich starker Kraft angezogen werden. „Daraus würde folgen, daß in sehr verdünnten Lösungen oder in ganz salzfreien Säuren Metalle, die wir sonst als unoxydierbar in der betreffenden Säure betrachten, sich spurweise, bis zu einer gewissen Grenze unter Wasserstoffentwicklung lösen können. Die ganz ähnlichen Verhältnisse, die auch bei der Lösung der Gase stattfinden müssen, und die gegen die älteren ganz veränderten neuen Ansichten über das Wesen der galvanischen Polarisation bei

der sogenannten Wasserersetzung, welche sich daraus ergeben,<sup>1)</sup> haben wir schon in § 71 erwähnt. Ferner folgt aus diesen Ueberlegungen auch, daß die elektromotorische Kraft eines galvanischen Elementes um so größer ist, je weniger Salz die Flüssigkeit an dem in Lösung gehenden Metall enthält; und daß die elektromotorische Kraft vermindert und sogar umgekehrt werden kann, wenn man die an der anderen Elektrode befindliche Lösung, aus welcher Abscheidung des Metalls erfolgen soll, fortschreitend weiter verdünnt.

§ 74. Die bei Concentrationsunterschieden auftretenden Kräfte.

Im Inneren einer Lösung, die an verschiedenen Stellen verschiedene Concentration hat, ziehen die Stellen mit geringerem Salzgehalt (kleineren Werthen von  $s$ ) das Salz stärker an, als diejenigen mit höherem Salzgehalt (größerem Werthen von  $s$ ). In Folge dessen ziehen jene Stellen diesen ihren Salzgehalt so lange weg, bis Gleichheit desselben für beide Stellen eingetreten ist. Die Differenz der Kräfte, mit der die einzelnen Stellen das Salz festhalten, also der Ueberschufs der  $\left(-\frac{\partial H}{\partial s}\right)$  = Werthe an der einen Stelle gegen eine andere giebt die Kraft an, mit der erstere der letzteren das Salz entzieht. Für zwei Stellen, an denen  $s$  die Werthe  $s$  bzw.  $s + \delta s$  hat, wird diese salzentziehende Kraft:

$$\begin{aligned} -\frac{\partial}{\partial s} \left[ \frac{\partial H}{\partial s} \right] \cdot \delta s & \text{ oder nach (98), wo } s \text{ nur in } h \text{ vorkommt:} \\ & = -\frac{\partial}{\partial h} \left( \frac{\partial H}{\partial s} \right) \cdot \frac{\partial h}{\partial s} \cdot \delta s \\ & = R_w \cdot \mathcal{J} \cdot \frac{k}{h+k} \cdot \left( -\frac{w}{s^2} \right) \cdot \delta s \\ & = -R_w \cdot \mathcal{J} \cdot k \cdot \frac{w}{s(w+ks)} \cdot \delta s \end{aligned} \tag{99}$$

Dies ist die Kraft, die  $\left(\text{analog } -\frac{\partial H}{\partial s} \text{ selbst}\right)$  auf die Masseneinheit des Salzes wirkt, und diese von der einen Stelle zur anderen fortzieht; in dem Sinne, daß der abgeleitete Ausdruck den Werth der nach außen geleisteten Arbeit angiebt, wenn die Salzmenge 1 auf reversible Weise von der Stelle mit dem Salzgehalt  $s$  zu derjenigen

<sup>1)</sup> Mit einigen, dem Zusammenhange angepaßten Aenderungen wörtlich entnommen aus Sitz-Ber. d. Berl. Akad., 27. Juli 1882, p. 12. A. d. H.

mit  $(s + \delta s)$  transportirt wird. Das negative Vorzeichen von (99) entspricht dem Umstande, daß positive äußere Arbeit nur geleistet werden kann, wenn das Salz zu Stellen mit negativem  $\delta s$ , also geringerer Concentration hinwandert. Ein derartiger Transport würde in reversibler Weise geschehen in einer galvanischen Concentrationskette, z. B. in einem Element: Zink, concentrirte Chlorzinklösung, verdünnte Chlorzinklösung, Zink. Nach dem aus den Eigenschaften der Entropie folgenden Princip des Ausgleichs der Unterschiede (§ 59 und 60) muß durch den von dem Concentrationselement selbst erzeugten galvanischen Strom die concentrirtere Lösung verdünnter, die verdünntere concentrirter werden. An der einen Zinkplatte schlägt sich dabei elektrolytisch Zink nieder, während solches von der anderen neu in Lösung geht, und zwar in gleich großer Menge, so daß die Quantität des metallischen Zinks insgesamt ungeändert bleibt, und nur resultirt, daß die concentrirtere Lösung Salz verlor, die verdünntere gewonnen hat. Der Gewinn von Energie aus der Stromlieferung kann, wie in § 61 S. 262 und § 65 S. 284, umkehrbar geschehen; Stromumkehr kehrt dann auch die elektrolytischen Prozesse um.<sup>1)</sup>

Bei großer Verdünnung, also kleinen Werthen von  $s$ , kann  $k s$  gegen  $w$  vernachlässigt werden; der Werth (99) jener Arbeit wird also dann:

$$- R_w \frac{\vartheta \cdot k}{s} \cdot \delta s \quad (99a)$$

Wir wollen nun den Vorgang des Ueberganges eines Salzes von concentrirteren zu verdünnteren Stellen seiner Lösung vergleichen mit dem Vorgang, daß ein Gas von einer Stelle höheren Druckes und größerer Dichtigkeit überströmt zu einer Stelle niedrigeren Druckes und geringerer Dichtigkeit. Dabei leistet das Gas Ausdehnungsarbeit  $\int p dv$ . Beziehen wir uns ebenfalls auf den Uebergang der Masseneinheit, so ist  $dv$  die Vergrößerung des specifischen

<sup>1)</sup> Bei einem Concentrationselement von der oben beschriebenen einfachen Art ist außer der Auflösung der Anode und dem Niederschlag an der Kathode auch noch die Ueberführung zu berücksichtigen; Theorie der Concentrationsströme, HELMHOLTZ, Sitz.-Ber. d. Berl. Akad. 26. Nov. 1877. Durch welche Anordnung man vom Einfluß der Ueberführung frei wird, so daß nur das Princip der Betrachtungen dieses Paragraphen in Frage kommt, vgl. HELMHOLTZ, WIED. ANN. D. PHYS. **3**, p. 201, 1878; Sitz.-Ber. 27. Juli 1882. Beide Abhandlungen neu herausgegeben (während des Druckes dieses Bandes) von M. PLANCK, vgl. die Anm. 2 auf S. 309. A. d. H.

Volumens. Findet der Uebertritt statt von einer Stelle, an welcher das spezifische Volumen gleich  $v$  ist zu einer, an welcher es  $= v + \delta v$  ist, so wird die Arbeit des Gases:

$$\int_v^{v+\delta v} p \, dv = R \vartheta \int_v^{v+\delta v} \frac{dv}{v} = R \vartheta \log \left( \frac{v + \delta v}{v} \right)$$

und wenn der Unterschied  $\delta v$  der spezifischen Volumina klein ist:

$$R \vartheta \frac{\delta v}{v} = p \delta v$$

Nennen wir  $\varepsilon$  die Dichtigkeit des Gases, so ist  $v$  umgekehrt proportional  $\varepsilon$ , oder  $\log v = \text{Const.} - \log \varepsilon$

$$\frac{\delta v}{v} = - \frac{\delta \varepsilon}{\varepsilon}$$

und die Arbeit für die Masseneinheit des übertretenden Gases:

$$p \delta v = - p v \cdot \frac{\delta \varepsilon}{\varepsilon} \quad (100)$$

Für den Vergleich des Uebertrittes des Salzes mit demjenigen des Gases wäre der Salzgehalt  $s$  einer Stelle proportional der Dichtigkeit  $\varepsilon$ , und also:

$$\frac{\delta s}{s} = \frac{\delta \varepsilon}{\varepsilon}$$

Die beiden Ausdrücke (99a) und (100) werden daher gleich, wenn ich setze:

$$p v = R_w \cdot k \cdot \vartheta \quad (101)$$

Das heißt: man erhält den richtigen Werth für die äußere Arbeit, welche beim Uebergange der Masseneinheit des Salzes von der Stelle mit dem Gehalt  $(s + \delta s)$  zur Stelle mit dem Gehalte  $s$  gewonnen werden kann, wenn man sich vorstellt, das gelöste Salz verhalte sich wie ein Gas, welches jedesmal dieselbe Dichtigkeit wie an der betreffenden Stelle das Salz allein hat, und für welches der Druck  $p$  den durch (101) gegebenen Werth hat. Dieser Druck ist also wie der Gasdruck dem Volumen  $v$  der Masseneinheit umgekehrt, und der absoluten Temperatur  $\vartheta$  direct proportional.

Die Analogie der Gleichung (101) mit dem combinirten BOYLE-MARIOTTE und GAY-LUSSAC'schen Gesetz geht noch weiter. Nach den Versuchen von RAOULT ist die Constante  $k$  des WÜLLNER'schen Gesetzes für die Dampfspannungserniedrigung dem Moleculargewicht  $M$

des betreffenden Salzes umgekehrt proportional, so daß nach (101) für den supponirten Druck  $p$  gilt:

$p v$  proportional  $\vartheta$ ; umgekehrt proportional  $M$ .

Im Gasgesetz  $p v = R \vartheta$  ist für ein beliebiges Gas:

$$R = \frac{p_0 v_0}{\vartheta_0} = \frac{p_0}{\vartheta_0 \varepsilon_0}$$

wo  $\varepsilon_0$  die Dichtigkeit bei  $\vartheta_0 = 0^\circ$  und  $p = p_0 = 1$  Atm. ist; also  $R$  dieser Normaldichtigkeit und nach AVOGADRO mithin auch dem Moleculargewicht  $M$  umgekehrt proportional. (Vgl. d. Anm. auf p. 196.) Das Product  $R_w \cdot k$  für eine Salzlösung in (101) entspricht also dem  $R$  für ein Gas, und das Gesetz des für die Salzlösung fingirten Druckes  $p$  erscheint auch in dieser Beziehung dem Gasdruck analog.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Im Interesse der Vollständigkeit der Theorie der verdünnten Lösungen ist es sehr zu bedauern, daß HELMHOLTZ offenbar aus der in der Anmerkung 3 auf S. 309 erwähnten Ursache des Zeitmangels nur RAOULT's experimentellen Nachweis der umgekehrten Proportionalität von  $k$  mit dem Moleculargewicht aufführt; nicht dagegen die theoretische Begründung hierfür erbringt, die zuerst VAN'T HOFF lieferte (Zeitschr. f. physikal. Chem. 1, p. 481, 1887). Es findet sich aber auch nicht einmal im Notizbuch eine Andeutung von theoretischer Ableitung.

An die HELMHOLTZ'sche Betrachtungsweise würde sich folgende Beweisführung anschließen, welche aus derjenigen VAN'T HOFFS die Hinzuziehung eines absorbirten Gases entnimmt, dagegen der Anwendung einer semipermeablen Membran entraten kann, und an deren Stelle die HELMHOLTZ'sche Ableitung der Gleichung (99a) setzt.

Die Gültigkeit des Werthes (99a) für die äußere Arbeit, die bei reversibler Salzüberführung von der Stelle mit dem Gehalt  $s$  zu einer mit dem Gehalt  $s + \delta s$  gewonnen werden kann, wird nicht davon abhängen, ob das Gelöste ein Salz, oder eine Säure, oder eine Base ist, oder welche chemische Qualität ihm zukommt; sie wird auch nicht davon abhängen, welchen Aggregatzustand die gelöste Substanz außerhalb der Lösung in reinem Zustande annimmt, welcher Aggregatzustand ja doch selbst für ein und dieselbe Substanz von Druck und Temperatur abhängig ist. So kann z. B. als gelöstes Salz Salmiak, als gelöste Säure Kohlensäure außerhalb der Lösung bei gar nicht sehr untereinander und von den gewöhnlichen verschiedenen Temperaturen jeden der drei Aggregatzustände annehmen; Chlorwasserstoffsäure, schweflige Säure, Ammoniak u. A. können wir außerhalb der Lösung als Flüssigkeiten oder als Gase erhalten. Wir werden (99a):

$$R_w \frac{\vartheta \cdot k}{s} \delta s$$

(Umkehr des Vorzeichens!) also auch für den Werth der äußeren Arbeit ansehen können, wenn in der Lösung eines (absorbirten) Gases die Masseneinheit

## § 75. Der osmotische Druck.

Man denke sich eine Membran, die Wasser durchläßt, nicht aber das Salz; eine „semipermeable“ Membran. Auf deren einer Seite

des Gases von einer Stelle mit dem Gehalte  $(s + \delta s)$  zu einer mit  $s$  reversibel übergeführt wird, z. B. in einer Gasconcentrationskette. Diese Überführung kann nun aber dem Principe nach auch in einer anderen, bisher noch nicht betrachteten Weise reversibel geschehen, welche Überführungsweise sich auch immer dann thatsächlich ausführen läßt, wenn die Dampfspannung des Gölösten groß ist gegen die des Lösungsmittels. Die Gaslösung von dem Gehalte  $(s + \delta s)$  sei in einem Cylinder mit Stempel (wie in Fig. 34 auf S. 310) enthalten. Die Lösung fülle den freien Raum im Cylinder nicht aus, sondern oberhalb derselben sei freies Gas mit dem Drucke  $\mathfrak{P}$ , dem (bei der constanten Temperatur  $\vartheta$ ) das spezifische Volumen  $v$  entspreche, vorhanden. Der Werth des Gasdruckes  $\mathfrak{P}$  über der Lösung ist dann nach Maßgabe des Absorptionscoefficienten des Gases für die Concentration  $(s + \delta s)$  gegeben. Durch Hochziehen des Stempels werde die gegenüber der Gesamtmenge kleine Menge  $\delta m$  des Gases der Lösung entzogen und vergast. Dabei wird die äußere Arbeit:

$$\mathfrak{P} \cdot v \cdot \delta m$$

geleistet. Sodann wird von dem freien Gase dicht unter dem Stempel die Menge  $\delta m$  von der übrigen Gasmenge durch eine Scheidewand abgesperrt, und diese Gasmenge  $\delta m$  ausgedehnt bis auf einen geringeren Druck  $p$ , welcher geringere Druck derjenige sein soll, bei dem das freie Gas sich im Absorptionsgleichgewicht mit der Lösung von der geringeren Concentration  $s$  befinden würde. Das spezifische Volumen des Gases beim Druck  $p$  (und der Temperatur  $\vartheta$ ) sei  $\mathfrak{V}$ ; dann ist die Arbeit bei der Ausdehnung der Gasmenge  $\delta m$  vom Druck  $\mathfrak{P}$  bis zum Druck  $p$ , wenn  $v$  das variable spezifische Volumen und  $p$  den variablen Druck bedeutet:

$$\delta m \cdot \int_v^{\mathfrak{V}} p \, dv$$

Nachdem die Gasmenge  $\delta m$  bis zu dem niedrigeren Druck  $p$  ausgedehnt worden ist, kann sie in einem zweiten Cylinder mit Stempel in Berührung gebracht werden mit der Lösung von der Concentration  $s$ , und durch Niederdrücken des Stempels in die Lösung hineingetrieben werden. Da das spezifische Volumen des Gases dabei gleich  $\mathfrak{V}$  sein sollte, wird dabei die äußere Arbeit geleistet:

$$- p \cdot \mathfrak{V} \cdot \delta m$$

Von diesen drei einzelnen Arbeitsleistungen sind die erste und letzte entgegengesetzt gleich, da bei gegebener Temperatur nach dem BOYLE-MARIOTTE'schen Gesetz:

$$\mathfrak{P} \cdot v = p \cdot \mathfrak{V}$$

ist. Bleibt also insgesamt nur die Arbeitsleistung bei dem zweiten Theilproceß. Setze  $p = R \vartheta / v$ , so wird die Arbeit:

$$\delta m \cdot R \vartheta \int_v^{\mathfrak{V}} \frac{dv}{v} = \delta m \cdot R \vartheta \log \frac{\mathfrak{V}}{v}$$

befinde sich die Lösung, auf der anderen Seite reines Wasser. Durch Endosmose tritt dann Wasser durch die Membran hinüber

Führe statt der specifischen Volumina  $\mathfrak{B}$  und  $\mathfrak{v}$  die zugehörigen Dichtigkeiten des freien Gases  $\epsilon$  und  $\mathfrak{E}$  ein, so ist:

$$\frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{v}} = \frac{\mathfrak{E}}{\epsilon}$$

Für die Dichtigkeiten  $(\epsilon + \delta \epsilon)$  und  $s$  des Gases innerhalb der beiden Lösungen gilt nun nach dem HENRY'schen Gesetz für die Gasabsorption:

$$\frac{\epsilon + \delta \epsilon}{\epsilon} = \frac{\mathfrak{E}}{\epsilon}$$

und da nach seiner Definition:

$$\frac{s + \delta s}{s} = \frac{\epsilon + \delta \epsilon}{\epsilon}$$

folgt:

$$\frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{v}} = \frac{s + \delta s}{s}$$

und die Arbeit bei der reversiblen Ueberführung von  $\delta m$ :

$$\delta m \cdot R \vartheta \log \left( \frac{s + \delta s}{s} \right)$$

Für kleine  $\delta s$ , und bezogen auf die Ueberführung der Masseneinheit, wird die Arbeit gleich:

$$R \cdot \vartheta \cdot \frac{\delta s}{s}$$

Dieser Werth gleichgesetzt dem von HELMHOLTZ abgeleiteten:

$$R_{iv} \vartheta \cdot k \frac{\delta s}{s}$$

führt zu:

$$R_{iv} \cdot k = R \tag{102}$$

welcher Werth, in (101) eingesetzt, das von VAN'T HOFF abgeleitete, dem AVOGADRO'schen analoge Gesetz der verdünnten Lösungen ergibt.

$R$  und  $R_{iv}$  sind den Moleculargewichten der gelösten Substanz bezw. des Wassers umgekehrt proportional. Bezeichnen wir letztere mit  $M$  und  $M_w$ , so wird:

$$k = \frac{R}{R_{iv}} = \frac{M_w}{M}$$

oder wenn wir statt des Moleculargewichtes des speciellen Lösungsmittels Wasser dasjenige eines beliebigen  $M_l$  einführen wollen:

$$k = \frac{M_l}{M}$$

Bei Einführung dieses Werthes wird das WÜLLNER'sche Gesetz Gl. (93):

$$\frac{p_0 - p_h}{p_h} = \frac{M_l}{M} \cdot \frac{s}{w}$$

entsprechend den Versuchen von RAOULT. Diese Formel liegt der Bestimmung des Moleculargewichtes aus der Dampfdruckerniedrigung zu Grunde, wie sie in

zur Lösung. Die Kraft, mit der die Lösung neues Wasser durch die Membran hindurch anzieht, ist nach (94):

$$-\frac{\partial H}{\partial w} = R_w \cdot \vartheta \cdot \log \left( 1 + \frac{k}{h} \right)$$

Bei starker Verdünnung, d. h. kleinem  $s$  und mithin großem  $h$  kann der log entwickelt und nur das lineare Glied beibehalten werden, so dafs für verdünnte Lösungen angenähert:

$$-\frac{\partial H}{\partial w} = R_w \cdot \vartheta \cdot \frac{k}{h}$$

oder bei Benutzung von (88) und (102):

$$-\frac{\partial H}{\partial w} = R \cdot \vartheta \cdot \frac{s}{w} \quad (103)$$

wird, wo  $R$  die Gasconstante des vergast gedachten gelösten Salzes wäre.

Der Werth (103) bedeutet die Kraft, mit der die Lösung Wasser anzieht in dem Sinne, dafs er die Arbeit angiebt, welche nach ausen geleistet werden kann, wenn die Masseneinheit Wasser der Lösung neu zugeführt wird. Wird die Menge  $dw$  zugeführt, so ist die Arbeit gleich:

$$-\frac{\partial H}{\partial w} dw = R \cdot \vartheta \cdot \frac{s}{w} \cdot dw \quad (103a)$$

Dabei findet eine Volumenvergrößerung  $\delta v$  der Lösung statt, für welche wegen der geringen Concentration sehr nahe gilt:

$$\delta v = \frac{dw}{\mu_w}$$

wo  $\mu_w$  die Dichtigkeit des Wassers ist.

directer Weise z. B. nach DIETERICI (WIED. ANN. 50, p. 47, 1893; 62, p. 620, 1897; 67, p. 859, 1899 oder nach A. SMITS, Zeitschr. f. physik. Ch. 39, p. 385, 1902) ausgeführt werden kann. Weiter folgt daraus das Gesetz für die Siedepunkterhöhung einer Lösung, von RAOULT gefunden und benutzt zur Moleculargewichtsbestimmung, theoretisch zuerst begründet durch VAN'T HOFF. Die Formel für die Siedepunkterhöhung würde durch Ueberlegungen folgen, die denen des § 76 mutandis mutatis vollkommen analog sind; in den Gleichungen (105) bis (107) würde dann bedeuten:

$p$  den Druck, bei dem  $\vartheta$  der Siedepunkt reinen Wassers ist;

$V$  das spezifische Volumen des aus der Lösung entweichenden reinen Wasserdampfes;

$v$  das spezifische Volumen überhitzten Wassers bei der Temperatur  $\vartheta$ ;

$L$  die Verdampfungswärme;

$\delta\vartheta$  die Siedepunkterhöhung.

A. d. H.

Unter Zuhilfenahme einer halbdurchlässigen Membran kann man den Zusatz von Wasser zur Lösung in der folgenden neuen Weise reversibel vor sich gehen lassen und die durch (103) bzw. (103a) angegebene äußere Arbeit gewinnen. Die Lösung sei in einem Glascylinder  $C$  (Fig. 35) enthalten, dessen unteres Ende durch jene

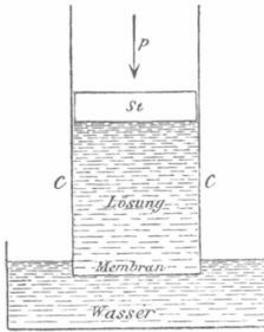


Fig. 35.

Membran abgeschlossen sei gegen reines Wasser. Von der Schwere werde abgesehen. Nach oben hin sei die Lösung abgeschlossen durch einen Stempel  $St$ , gegen den von außen ein Druck  $p$  ausgeübt werde. Für eine bestimmte Concentration der Lösung kann ein bestimmter Druck  $p$ , der seinerseits das Wasser durch die Membran nach außen zu treiben bestrebt ist, der wasseranziehenden Kraft des Salzes das Gleichgewicht halten, so daß die Concentration der Lösung ungeändert bleibt. Vermindere ich  $p$  ein wenig, so tritt in Folge der wasser-

anziehenden Kraft der Lösung durch „Osmose“ Wasser in das Innere des Cylinders ein. Dabei wird Arbeit durch Zurückschieben des Druckes  $p$  geleistet, welche Arbeit gleich wird  $p \delta v$ , wo für  $\delta v$  der vorhin abgeleitete Werth zu setzen ist. (Die gleichzeitige Verminderung von  $p$  giebt nur einen Beitrag zu  $p \delta v$ , der von zweiter Ordnung klein wäre.) Durch Druckvermehrung kann die der Lösung hinzugefügte Wassermenge  $dw$  wieder aus ihr herausgetrieben werden: der Proceß ist also reversibel und die Arbeit auch durch (103a) gegeben. Es folgt also:

$$p \frac{dw}{\mu_w} = R \cdot \vartheta \cdot \frac{s}{w} \cdot dw$$

oder:

$$p = R \cdot \vartheta \cdot \frac{s \cdot \mu_w}{w}$$

Die Wassermenge  $w$  dividirt durch die Dichtigkeit des Wassers  $\mu_w$  ist das Volumen, in welchem sich gleichzeitig auch noch die Salzmenge  $s$  befindet; letztere dividirt durch jenes Volumen, oder  $s : (w/\mu_w)$ , ist also die Dichtigkeit  $\varepsilon$  des Salzes für sich allein in der Lösung:

$$\frac{s \cdot \mu_w}{w} = \varepsilon$$

und es wird also:

$$p = R \cdot \vartheta \cdot \varepsilon \quad (104)$$

Dem äußeren Druck  $p$  hält in jedem Augenblick ein gleich großer Druck der Lösung gegen den Stempel das Gleichgewicht. Die Gleichung (104) giebt also auch diesen Druck der Lösung an; und in Folge ihrer Analogie mit dem combinirten MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz kann man sich wieder, wie in Anknüpfung an (99 a), die Vorstellung ausbilden, daß der Salzmenge  $s$  in der Lösung ein Expansionsvermögen  $p$  zukomme. In sehr verdünnten Lösungen hätte dann nach (104) dieses Expansionsbestreben denselben Werth wie der Druck des mit derselben Dichtigkeit  $\varepsilon$  bei derselben Temperatur  $\vartheta$  gasförmig gedachten Salzes. Dieses fingirte Expansionsbestreben des Salzes hat man, wegen seiner Herleitung aus dem beschriebenen Proceß der Endosmose, mit dem Namen „osmotischer Druck“ bezeichnet.

Den Chemikern<sup>1)</sup> lagen die Vorgänge der Osmose näher, als die Kenntniß der anderen Prozesse, durch die Wasser einer Lösung reversibel zugeführt werden kann, wie die elektrolytischen und die Verdampfung, die wir in § 72 betrachtet haben. Ich habe im Vorhergehenden auseinandergesetzt, wie wir aus letzteren Erscheinungen auf eine Anziehung zwischen den aufgelösten Stoffen und dem auflösenden Wasser zu schließen haben. Von dem „osmotischen Druck“ nehmen aber manche Chemiker an, daß er nicht nur eine Fiction sei, welche die Arbeitswerthe richtig berechnen läßt, sondern daß er als thatsächliches Expansionsbestreben das Salz in dem Wasser zu vertheilen suche. Die Annahme eines solchen Expansionsdruckes stimmt aber nicht recht überein mit der Grunderfahrung, daß die Anwesenheit des Salzes in der Flüssigkeit eine Kraft hervorruft, die das Wasser von der Verdampfung zurückhält. Man müßte ihn dann schon betrachten als eine Art von Druck, der nicht auf die Innenseite der Oberfläche der Flüssigkeit und in den oberflächlichen Schichten wirkt, sondern nur innerhalb der Flüssigkeit von einem Salztheilchen auf das andere. Aber unter diesem Begriff des osmotischen Druckes hat sich seine Theorie nun einmal bei den Chemikern entwickelt.

Ferner ist noch zu bemerken, daß nur für sehr verdünnte Lösungen der „osmotische Druck“ der Chemiker den Gasgesetzen folgt, während diese für seine Fingirung grundlegende Analogie bei concentrirteren Lösungen, die in Wirklichkeit die wichtigeren sind, nicht

<sup>1)</sup> Die folgenden kritischen Bemerkungen sind fast wörtlich dem Stenogramm der Vorlesung vom Sommersemester 1893 entnommen. A. d. H.

erfüllt ist. Von dieser Beschränkung sind die aus dem Werthe der freien Energie, aus der Function  $H$  gezogenen Schlußfolgerungen, wie ich sie Ihnen gegeben habe, frei;<sup>1)</sup> sie hat eine viel bestimmtere und allgemeinere Bedeutung als der osmotische Druck, wie er von den Chemikern definirt ist. In den beschränkteren Fällen, in denen die Chemiker die Arbeitsleistungen auch aus dem „osmotischen Druck“ richtig berechnen können, kann man stets im Wesentlichen specielle Anwendungen der freien Energie  $H$  in etwas veränderter Gestalt wiedererkennen.

### § 76. Gefrierpunkt von Lösungen.

Wird einer Lösung bei ihrem Gefrierpunkt, der, wie wir als Consequenz unserer Ueberlegungen finden werden, niedriger als der des Lösungsmittels ist, Wärme entzogen, so friert reines  $H_2O$  aus; es findet also ebenfalls Trennung von  $H_2O$  und Lösung statt. Aber das Wasser wird nicht in flüssigem, sondern in festem Zustande abgeschieden, und dadurch wird die Arbeitsleistung eine andere.

Friert Eis aus einer Lösung bei deren erniedrigtem Gefrierpunkt  $\vartheta$  aus, so können beide, bei Unterbrechung der Wärmeentziehung, in ungeänderten Mengen nebeneinander existiren. Daraus folgt, daß beide gleiche freie Energie pro Masseneinheit haben müssen, da sonst in dem sich selbst überlassenen Gemisch derjenige Proceß, Gefrieren oder Schmelzen, eintreten müßte, der mit Abnahme der freien Energie verbunden wäre. Durch Druck kann aber das gebildete Eis bei ungeänderter Temperatur  $\vartheta$  zum Schmelzen gebracht werden; und zwar muß der Druck  $p$  derjenige, oder unendlich wenig größer als derjenige sein, für welchen die Temperatur  $\vartheta$  der Gefrier- oder Schmelzpunkt reinen Wassers ist. Dabei tritt Verkleinerung des Volumens ein; für die Masseneinheit vom specifischen Volumen  $V$  des Eises bis zu demjenigen (kleineren)  $v$  des Wassers. Die von außen zu leistende Arbeit ist also gleich  $p(V - v)$ . Vernachlässigt werden kann die Arbeit bei der Compression des Eises vom gewöhnlichen Normaldruck bis zum Druck  $p$ . Nachdem nun das Eis zum Schmelzen gebracht worden ist, kann der Druck wieder aufgehoben werden, und das Wasser dann im überkältenen Zustande bei der Temperatur  $\vartheta$  existiren. Auch die positive Arbeitsleistung des bei dieser Druckbefreiung sich ausdehnen-

<sup>1)</sup> Das trifft nur zu, insoweit nicht das v. BABO-WÜLLNER'sche Gesetz angewandt worden ist, welches schon die Voraussetzung sehr geringer Concentrationen einschließt.

den Wassers ist verschwindend klein gegenüber der Hauptarbeit  $p(V - v)$ . Indem allein diese äußere Arbeit pro Masseneinheit zu leisten war, habe ich nun also bei der Temperatur  $\vartheta$ , als dem Gefrierpunkt, überkühltes Wasser von der Lösung abgetrennt, und zwar reversibel und isotherm. Dazu ist andererseits nach (94) die Arbeit:

$$-\frac{\partial H}{\partial w} = R_w \cdot \vartheta \cdot \log \left( 1 + \frac{k}{h} \right)$$

erforderlich. Also haben wir das Resultat:

$$p(V - v) = R_w \cdot \vartheta \cdot \log \left( 1 + \frac{k}{h} \right) \quad (105)$$

Für die Concentration Null ist  $h = \frac{w}{s} = \infty$  und  $p = 0$  zu nehmen; d. h.  $\vartheta$  ist dann der Gefrierpunkt des reinen Wassers beim Druck Null,<sup>1)</sup> welches  $\vartheta$  wir  $\vartheta_0$  nennen wollen. Für die Druckerhöhung, bei welcher  $\vartheta$  einen kleineren Wert annimmt, gilt nach Gleichung (63):

$$\frac{dp}{d\vartheta} (v_1 - v_0) = J \cdot \frac{L}{\vartheta}$$

wo  $v_1$  das spezifische Volumen des Wassers,  $v_0$  dasjenige des Eises ist, so daß also in unserer jetzigen Bezeichnung:

$$-\frac{dp}{d\vartheta} \cdot (V - v) = J \cdot \frac{L}{\vartheta}$$

Da  $p = 0$  für  $\vartheta = \vartheta_0$ , und da  $\vartheta$  nur wenig von  $\vartheta_0$  sich entfernt, wird:

$$p = \frac{dp}{d\vartheta} \cdot (\vartheta - \vartheta_0)$$

oder wenn wir  $(\vartheta - \vartheta_0)$ , d. h. die Gefrierpunktserniedrigung  $= -\delta\vartheta$  setzen, so ist:

$$p = -\frac{dp}{d\vartheta} \cdot \delta\vartheta$$

$$p(V - v) = J \cdot L \cdot \frac{\delta\vartheta}{\vartheta}$$

und schließlic aus (105):

$$J \cdot L \cdot \frac{\delta\vartheta}{\vartheta} = R_w \cdot \vartheta \cdot \log \left( 1 + \frac{k}{h} \right) \quad (106)$$

Da alle in dieser Gleichung vorkommenden Größen wesentlich positiv sind und nur von  $\delta\vartheta$  dies im Voraus nicht feststeht, folgt

<sup>1</sup> Vergl. die Anmerkung auf S. 329.

dies aber auch für letzteres, d. h. es findet immer eine Erniedrigung des Gefrierpunktes durch Zusatz einer gelösten Substanz zu reinem Wasser statt.<sup>1)</sup> Für kleine Concentrationen, also große Werthe von  $h$ , vereinfacht sich (106), das für beliebige Concentration die Gefrierpunktserniedrigung angiebt<sup>2)</sup>, zu:

$$J.L.\delta\vartheta = R_w \vartheta^2 \cdot \frac{k}{h}$$

und bei Benutzung von (88) und (102) wird:

$$J.L.\delta\vartheta = R.\vartheta^2 \cdot \frac{s}{w} \quad (107)$$

Da  $R$  dem Moleculargewichte der gelösten Substanz umgekehrt proportional ist, spricht sich hierin das Gesetz aus, daß für ein bestimmtes Lösungsmittel (also demselben Werthe von  $L$ ) bei gleicher Concentration  $s/w$  die Gefrierpunktserniedrigungen durch verschiedene gelöste Substanzen ihren Moleculargewichten umgekehrt proportional sind. Hierauf beruht die Bestimmung des Moleculargewichtes aus dem Gefrierpunkt von Lösungen.<sup>3)</sup>

Die Versuche ergeben für viele verdünnte Lösungen größere Werthe der Gefrierpunktserniedrigung als aus (107) zu erwarten. Das Moleculargewicht  $M$  ergiebt sich dann kleiner, als sein aus anderen Gründen anzunehmender Werth. Dies ist besonders für die Lösungen von Elektrolyten der Fall. Die Chemiker haben deshalb in verdünnten Lösungen eine Dissociation (Ionisation) der Molekeln angenommen, und berechnen den Grad dieser Dissociation in Ionen aus den Abweichungen von dem durch (107) ausgesprochenen

<sup>1)</sup> Mit anderen Werthen der Constanten gilt die Gleichung (106) allgemein; auch wenn für das betreffende Lösungsmittel  $V < v$ , d. h. beim Schmelzen Ausdehnung stattfindet; um die ausgefrorene feste Substanz zum Schmelzen zu bringen, muß dann Zug (negative Werthe von  $p$ ) angewandt werden, so daß die Arbeit  $p(V - v)$  auch dann positiven Werth behält. A. d. H.

<sup>2)</sup> Vergl. die Anmerkung auf S. 326.

<sup>3)</sup> Literatur siehe KOHLRAUSCH, Lehrbuch p. 166 ff. Wird für  $R$  sein Werth aus der Anmerkung auf Seite 196 eingesetzt:

$$R = \frac{848,5}{M} \cdot g$$

und  $J = 425 \text{ kg } m \cdot g$ , so folgt aus (107):

$$M.L.\delta\vartheta = 1,99 \cdot \vartheta^2 \cdot \frac{s}{w}$$

Dieselbe Gleichung gilt auch mit sinnentsprechender Bedeutung von  $L$ ,  $\vartheta$  und  $\delta\vartheta$  für die Siedepunktserhöhung einer verdünnten Lösung; siehe die Anmerkung am Schluß von § 74 Seite 323. A. d. H.

Gesetze, so daß dieses dann bei der Annahme einer durch Dissociation erhöhten Zahl von Molekeln doch wieder erfüllt ist. Bei größeren Concentrationen können die Abweichungen aber auch davon herrühren, daß statt (107) die aus dem Ausdruck für die freie Energie  $H$  folgende, allgemeiner gültige Beziehung (106) zu setzen wäre (für deren rechte Seite aber auch diejenige von Gleichung (92), nicht diejenige von Gleichung (94); vergl. die Anmerkung am Schluß dieses Paragraphen).

Wie zu Anfang dieses Paragraphen bemerkt, müssen Eis und Lösung bei ihrem Gefrierpunkt neben einander existirend gleiche freie Energie haben, während überkühltes reines Wasser von derselben Temperatur eine größere freie Energie hat als Eis, da es durch Zufuhr der äußeren Arbeit  $p(V - v)$  aus jenem erzeugt wird. Beim normalen, durch Druck nicht erniedrigten Gefrierpunkt reinen Wassers ist das mit dem Eis gleich temperirte Wasser nicht unterkühlt; das reine Lösungsmittel in flüssigem und festem Zustande, nicht unter Druck<sup>1)</sup> stehend, also beim normalen Erstarrungspunkte, haben mithin gleiche freie Energie.

Eis von einer unterhalb des normalen Gefrierpunktes liegenden Temperatur kann außer durch Herabsetzung seines Schmelzpunktes unter Anwendung des Druckes  $p$ , auch in einer Weise reversibel in überkühltes Wasser übergeführt werden, die derjenigen entspricht, welche in § 72 gedacht wurde, um einer Salzlösung Wasserdampf zu entziehen und nachher als reines Wasser zu condensiren. Wird die Dampfspannung über Eis von der Temperatur  $\vartheta$  mit  $p_e$  (analog  $p_h$  in § 72) bezeichnet, diejenige über dem überkühlten Wasser von derselben Temperatur wie damals mit  $p_0$ , so kann aus denselben Processen die (92) analoge Gleichung für die Arbeit der Ueberführung der Masseneinheit aus dem festen in den überkühlt-flüssigen Zustand abgeleitet werden:

$$-\frac{\partial H}{\partial w} = R_w \cdot \vartheta \cdot \log \left( \frac{p_0}{p_e} \right)$$

Für die Ueberführung aus der Salzlösung in denselben Zustand

<sup>1)</sup> Genauer: unter dem bei dieser Temperatur für Wasser und Eis gleichen Dampfdruck stehend, einem Druck, der allerdings nur sehr klein ist. Da 0° C der Schmelzpunkt bei 1 Atm. Druck ist, liegt die Temperatur des Schmelzpunktes allein unter jenem kleinen gemeinsamen Dampfdruck nach den auf S. 233 und 234 entwickelten Schlußfolgerungen von JAMES THOMSON um noch nicht 0,01° höher als 0° C.

würde (92) selbst gelten. Da nun das Eis und die Salzlösung von derselben Temperatur gleiche Werthe der freien Energie haben, muß die bei reversibler Ueberführung in denselben Endzustand geleistete Arbeit denselben Werth haben, woraus  $p_e = p_h$  folgt. Das heißt: aus der Gleichheit der freien Energie folgt auch die Gleichheit der Dampfspannungen über Salzlösung und über Eis von derselben Temperatur, ein Schlufs, der nicht nur für diesen Fall, sondern ganz allgemein gilt.<sup>1)</sup>

### § 77. Ueber Sättigung; über Lösungs- und Verdünnungswärme.

Man kann als allgemeines Princip aussprechen, daß Körper, zwischen denen Umsetzungen möglich wären, in denjenigen Zuständen gleiche Werthe der freien Energie haben müssen, in welchen sie ohne Uebergang neben einander existiren können: vorausgesetzt, daß äußere Arbeitsleistung ausgeschlossen ist, also entweder die Umsetzungen ohne Volumänderung geschehen, oder aber der äußere Druck verschwindend klein ist. Hieraus folgt, daß eine gesättigte Lösung und das feste Salz gleiche  $H$ -Werthe haben müssen; denn sonst müßte entweder Lösung oder Krystallisation stattfinden. Ein Salz kann nun vielfach in mehreren allotropen Formen von verschiedener Krystalstructure vorkommen; solchen werden verschiedene Werthe der freien Energie zukommen, um so kleinere, je stabiler die Modification ist. Daraus folgt, daß dann auch die mit verschiedenen Modificationen in Berührung stehenden gesättigten Lösungen verschiedene  $H$ -Werthe haben müssen, oder die Sättigungslöslichkeit ist bei allotropen Formen desselben Salzes verschieden.<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Die Gleichung (106) würde, unter Benutzung von Gleichung (92) statt (94) lauten:

$$J \cdot L \cdot \frac{\delta \vartheta}{\vartheta} = R_w \cdot \vartheta \cdot \log \left( \frac{p_0}{p_h} \right)$$

und wegen  $p_h = p_e$  folgt also für niedrigere Dampfspannung  $p_e$  über Eis im Vergleich zu derjenigen  $p_0$  über gleichtemperirtem überkühltem Wasser:

$$\log \left( \frac{p_0}{p_e} \right) = \frac{J \cdot L}{R_w} \cdot \frac{\delta \vartheta}{\vartheta^2}$$

Vergl. auch ROBERT v. HELMHOLTZ, Die Aenderung des Gefrierpunktes, berechnet aus der Dampfspannung des Eises, Wied. Ann. d. Physik **30**, p. 401, 1887. A. d. H.

<sup>2)</sup> Und zwar muß der weniger stabilen Form, die sich „von selbst“ in die stabilere umwandeln kann, die größere Löslichkeit zukommen, so daß diese Umwandlung unter Vermittlung einer Lösung vor sich gehen kann, die in

Während festes Salz und gesättigte Lösung gleiche Werthe der freien Energie haben, ist die gesammte innere Energie  $U$  pro Masseneinheit um den Betrag der Lösungswärme verschieden.

Auch bei reversibler Lösung eines Salzes kann Wärme entwickelt werden. Von der Aenderung der Gesamtenergie  $U = H + \vartheta \cdot S$  kommt bei reversiblen Processen die Abnahme der freien Energie  $H$  als äußere Arbeitsleistung zum Vorschein, als Wärmeentwicklung dagegen nur diejenige der gebundenen Energie  $\vartheta \cdot S$ ; allgemein wird bei reversiblen isothermen Processen eine Wärmemenge entwickelt  $= -\vartheta \cdot dS$ . Es gehe nun eine Menge  $ds$  eines Salzes reversibel und isotherm in Lösung; dann ist:

$$\vartheta dS = \vartheta \frac{\partial S}{\partial s} ds \quad \text{oder da nach (79a)} \quad S = -\frac{\partial H}{\partial \vartheta}$$

$$\vartheta \frac{\partial S}{\partial s} = -\vartheta \frac{\partial^2 H}{\partial \vartheta \partial s}$$

Für  $\frac{\partial H}{\partial s}$  sein Werth nach (98) eingesetzt, wird:

$$\vartheta \frac{\partial S}{\partial s} = -\vartheta \frac{\partial^2 H}{\partial \vartheta \partial s} = \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} [R_w \cdot \vartheta \{k \log(h+k) - k\}] + \vartheta \cdot \frac{\partial G(\vartheta)}{\partial \vartheta}$$

oder unter abermaliger Benutzung von (98):

$$= -\frac{\partial H}{\partial s} - \vartheta \frac{\partial^2 H}{\partial s \partial k} \cdot \frac{\partial k}{\partial \vartheta} - G(\vartheta) + \vartheta \frac{\partial G(\vartheta)}{\partial \vartheta}$$

Dieser Ausdruck, negativ genommen, würde die Wärmetönung ergeben, wenn die Salzmenge  $ds = 1$  reversibel neu in Lösung geht.<sup>1)</sup>

Wenn die Lösung eines festen Salzes irreversibel geschieht, wird die ganze Lösungswärme, wie man sie für gewöhnlich im Sinne hat, producirt. Sie ist gegeben durch die Abnahme der Gesamtenergie  $U$ . Für isothermen Verlauf wird daher wieder bezogen auf die Salzmenge  $ds = 1$  die Lösungswärme gleich dem negativen Werth von:

$$\frac{\partial U}{\partial s} = \frac{\partial(H + \vartheta \cdot S)}{\partial s} = \frac{\partial H}{\partial s} + \vartheta \frac{\partial S}{\partial s} = \frac{\partial H}{\partial s} - \vartheta \cdot \frac{\partial^2 H}{\partial \vartheta \cdot \partial s}$$

und nach Einsetzen des in der letztvorhergehenden Gleichung ge-

Bezug auf die weniger stabile Form ungesättigt, in Bezug auf die stabilere Form jedoch übersättigt ist. Vergl. hierüber und über weitere daran zu knüpfende Schlüsse: KARL SCHAUM, Die Arten der Isomerie, Marburg 1897, p. 25; Lieb. Annalen 300, p. 212, 1898. A. d. H.

<sup>1)</sup> Diese Wärmetönung würde z. B. als secundäre Wärmeentwicklung in Concentrationsketten in Betracht kommen. A. d. H.

fundenen Werthes für  $-\vartheta \cdot \frac{\partial^2 H}{\partial \vartheta \cdot \partial s}$  also gleich dem negativen Werth von:

$$\frac{\partial U}{\partial s} = -\vartheta \frac{\partial^2 H}{\partial s \partial k} \cdot \frac{\partial k}{\partial \vartheta} - G(\vartheta) + \vartheta \cdot \frac{\partial G}{\partial \vartheta}$$

Die Lösungswärme  $\left(-\frac{\partial U}{\partial s}\right)$  hat also einen von der Concentration ( $s$ ) unabhängigen Antheil  $\left[G(\vartheta) - \vartheta \frac{\partial G}{\partial \vartheta}\right]$ , welcher Antheil nur Temperaturfunction ist. Dies wäre als Lösungswärme im engeren Sinne anzusehen; der hinzukommende Theil  $\vartheta \frac{\partial^2 H}{\partial s \partial k} \cdot \frac{\partial k}{\partial \vartheta}$ , der von der Concentration abhängt, wäre die Wärme, die nach Verflüssigung des festen Salzes durch Verdünnung auf den gerade vorhandenen Concentrationsgrad erzeugt wird. Wenn wir es immer nur mit sehr verdünnten Lösungen zu thun hätten, so daß das WÜLLNER'sche Gesetz nahezu gültig ist, so wird die in ihm durch Gleichung (93) eingeführte Constante  $k$  von  $\vartheta$  unabhängig und der auf die Verdünnung entfallende Antheil der Lösungswärme würde verschwinden. Dann muß aber auch der andere Theil als die Lösungswärme bei Lösung zu einer sehr verdünnten Lösung betrachtet werden.

Statt nach der Wärmetönung beim Zusatz einer Salzmenge  $ds = 1$  zu einer Lösung kann man auch nach der Verdünnungswärme beim Zusatz der Wassermenge  $dw$  fragen. Und zwar würde die entwickelte Wärmemenge bei reversiblen, isothermem Wasserzusatz wiederum nur gleich sein ( $-\vartheta ds$ ), wo:

$$\vartheta ds = \vartheta \frac{\partial S}{\partial w} \cdot dw = -\vartheta \frac{\partial^2 H}{\partial \vartheta \partial w} \cdot dw$$

Für  $\frac{\partial H}{\partial w}$  sein Werth nach (92) eingesetzt, wird:

$$\begin{aligned} \vartheta \frac{\partial S}{\partial w} &= \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left[ R_w \cdot \vartheta \cdot \log \left( \frac{p_0}{p_h} \right) \right] \\ &= R_w \vartheta^2 \frac{\partial}{\partial \vartheta} \log \left( \frac{p_0}{p_h} \right) + R_w \cdot \vartheta \cdot \log \left( \frac{p_0}{p_h} \right) \end{aligned}$$

Zu diesem negativ zu nehmenden Werth als Wärmetönung bei reversiblen Zusatz der Wassermenge  $dw = 1$ <sup>1)</sup> tritt bei irreversiblen noch das Aequivalent der Abnahme der freien Energie hinzu, welche durch (92) gegeben ist. Dieser Werth zu dem negativ genommenen obigen addirt, giebt also die Verdünnungswärme (im gewöhnlichen Sinne) bei irreversiblen Zusatz der Wassermenge  $dw = 1$ :

<sup>1)</sup> Sie würde in Diffusionsketten Salzlösung/Wasser sich als secundäre Wärme geltend machen.

$$- R_w \vartheta^2 \frac{\partial}{\partial \vartheta} \log \left( \frac{p_0}{p_h} \right)$$

„Diese Gleichung, welche die Verdünnungswärme aus den Temperaturänderungen der Dampfspannungen zu berechnen erlaubt, oder letztere aus ersterer“, ist zuerst in anderer Weise abgeleitet worden von KIRCHHOFF. [Pogg. Ann. Bd. 103 p. 200 1858; Wissensch. Abh. p. 476, Gleichung 23. Dort ist das calorische Aequivalent der Verdünnungswärme angegeben, indem durch das mechanische Wärmeäquivalent (bei KIRCHHOFF  $k$ ) dividirt ist. Die HELMHOLTZ'sche Ableitung findet sich in den Berl. Sitz.-Ber. 27. VII. 1882; Wissensch. Abh. II. p. 987. Die dort untergelaufenen Irrthümer in den Vorzeichen sind im Vorstehenden vermieden. Ueber den augenblicklichen Stand der experimentellen Bestätigung siehe JÜTTNER, Zeitschr. f. physik. Chem. 38, p. 76, 1901.]

### § 78. Einfluß der Capillarität auf die Verdampfung.

Bisher haben wir von der Dampfspannung über einer Flüssigkeit gesprochen, als ob dieselbe nur durch die chemische Beschaffenheit und die Temperatur bedingt sei, während auch die Krümmung der Flüssigkeitsoberfläche von Einfluß auf sie ist, wie wir im Folgenden erkennen werden.

Es sei  $T$  die Constante der Capillarspannung, so definirt, daß  $T d\omega$  die potentielle Energie der Capillarkräfte für das Flächenelement  $d\omega$  der gespannten Oberflächenhaut ist.<sup>1)</sup> Die potentielle Energie, repräsentirt durch die Capillarspannung eines kugelförmigen Tropfens vom Radius  $r$ , ist alsdann:

$$A = T \cdot 4\pi r^2$$

Durch Condensation von Dampf auf diesem Tropfen wachse sein Radius um  $dr$ ; dann nimmt auch  $A$  zu, das heißt, es wird von außen Arbeit gegen die Capillarkräfte geleistet, deren Betrag gleich ist dem Zuwachs der potentiellen Energie der letzteren, also gleich:

$$dA = 8\pi r \cdot T \cdot dr$$

Dabei nimmt das Volumen des Tropfens zu um  $4\pi r^2 dr$ ; seine Masse also um  $dw = 4\pi r^2 dr \cdot \mu$ , wenn  $\mu$  die Dichtigkeit der Flüssigkeit ist. Also wird:

$$dA = \frac{2T}{r\mu} \cdot dw$$

<sup>1)</sup> GAUSS'sches Princip der Capillartheorie, vergl. KIRCHHOFF, Vorlesungen Bd. I, 13. Vorl., § 1.

Diese von außen zu leistende Arbeit ist gleich Null, wenn  $r = \infty$  ist, das heißt, wenn die Condensation an einer ebenen Flüssigkeitsoberfläche geschieht. Wird also die Wassermenge  $dw$  einem Tropfen vom Radius  $r$  durch Verdampfung entzogen, und einer ebenen Oberfläche derselben Flüssigkeit zugeführt, so kann dabei die äußere Arbeit  $dA$  gewonnen werden, oder die freie Energie der Masseneinheit ist in jenem Tropfen um  $\left(\frac{2T}{r\mu}\right)$  größer als in einer Flüssigkeitsmenge mit ungekrümmter Oberfläche.

Hieraus folgt nun weiter in ähnlicher Weise wie am Schluss von § 76, daß über dem Tropfen die Dampfspannung  $p_r$  größer sein muß als diejenige  $p_\infty$  über einer ebenen Fläche. Denn analog wie nach den Ableitungen von § 72 durch Verdampfung der Wassermenge  $dw = 1$  aus reinem Wasser und Condensation in Salzlösung hinein die äußere Arbeit:

$$-\frac{\partial H}{\partial w} = R_w \cdot \vartheta \cdot \log \frac{p_0}{p_h}$$

gewinnbar war, so wäre jetzt durch Verdampfung aus dem Tropfen und Niederschlag an ebener Oberfläche die äußere Arbeit:

$$R_w \vartheta \log \left( \frac{p_r}{p_\infty} \right)$$

zu gewinnen. Da wir von dieser erkannten, daß sie positiv ist, folgt  $p_r > p_\infty$ .

Durch Gleichsetzung mit dem vorhin gefundenen Ausdruck für  $dA/dw$  folgt:

$$R_w \vartheta \log \left( \frac{p_r}{p_\infty} \right) = \frac{2T}{r\mu}$$

In der Annahme, daß  $p_r$  und  $p_\infty$  nicht allzu sehr von einander verschieden sind, können wir schreiben:

$$\log \frac{p_r}{p_\infty} = \log \left( 1 + \frac{p_r - p_\infty}{p_\infty} \right) = \frac{p_r - p_\infty}{p_\infty}$$

und es wird:

$$R_w \vartheta \cdot \frac{p_r - p_\infty}{p_\infty} = \frac{2T}{r\mu}$$

Nennen wir das spezifische Volumen des über ebener Oberfläche gesättigten Dampfes  $v$ , seine Dichtigkeit  $\sigma$ , so ist:

$$p_\infty \cdot v = R_w \cdot \vartheta$$

$$\frac{R_w \cdot \vartheta}{p_\infty} = v = \frac{1}{\sigma}$$

und mithin:

$$p_r - p_\infty = \frac{2T\sigma}{r\mu}$$

Zu demselben Resultat gelangt Sir W. THOMSON durch folgende Betrachtung, der wir die Ableitung des Werthes der capillaren Steighöhe in einem Rohre vorauf schicken müssen. Wie zu Anfang dieses Paragraphen abgeleitet, wäre:

$$A = 4\pi r^2 T$$

die potentielle Energie der Oberflächenspannung für eine Flüssigkeitskugel vom Radius  $r$ . Daraus folgt durch partielle Differentiation nach  $r$  der Werth der radialen Kraft, welche als Druck auf die ganze Oberfläche der Kugel wirkt:

$$-\frac{\partial A}{\partial r} = -8\pi r T$$

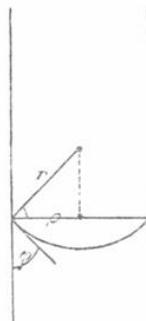
wo das negative Zeichen der rechten Seite die Bedeutung eines nach abnehmenden Werthen von  $r$  hin gerichteten Druckes hat. Vorstehendes ist dessen Werth für die ganze Kugeloberfläche; für die Flächeneinheit wird der capillare Oberflächendruck also:

$$\frac{8\pi r T}{4\pi r^2} = \frac{2T}{r}$$

immer nach den abnehmenden  $r$  zu gerichtet. Dieser Werth des Druckes pro Flächeneinheit überträgt sich in das Innere der Flüssigkeit.

Wir betrachten nun eine in Flüssigkeit mit ebener Oberfläche stehende capillare Röhre, deren cylindrisches Lumen den Radius  $r$  haben soll. Im Falle einer benetzenden Flüssigkeit sei dann der capillare Meniskus eine nach oben concave Halbkugelfläche<sup>1)</sup> vom

<sup>1)</sup> HELMHOLTZ hat den QUINCKE'schen Randwinkel, d. h. den Winkel von Meniskus-Meridian gegen Wand an der Berührungsstelle, gleich Null gesetzt. Will man dies vermeiden, so muß man unterscheiden den Radius  $r$  der Meniskusoberfläche (Fig. 36), und denjenigen  $\varrho$  des Rohrlumens. Der nach oben gerichtete Zug pro Flächeneinheit bleibt  $2T/r$ ; der Querschnitt des Rohres aber wird  $\varrho^2 \pi$ ; also der insgesamt nach oben gerichtete Zug wird  $\frac{2T}{r} \cdot \varrho^2 \pi$ , und wegen  $r \cos \varphi = \varrho$  wird er gleich  $2T \cos \varphi \cdot \varrho \pi$  und die Steighöhe nach obiger Ableitung  $h = \frac{2T \cos \varphi}{\varrho \mu g}$  oder ebenfalls  $= \frac{2T}{r \mu g}$ .



A. d. H.

Fig. 36.

Radius  $r$ ; die Capillarspannung ergibt daher einen nach oben gerichteten Zug, der für den Querschnitt  $r^2 \pi$  des Rohres den Werth:

$$\frac{2T}{r} \cdot r^2 \pi = 2Tr\pi$$

erhält. Dieser Zug vermag dem Gewichte der capillar gehobenen Flüssigkeitssäule das Gleichgewicht zu halten, deren Höhe  $h$  (vom Meniskus im Rohre bis zur äußeren ebenen Fläche gerechnet) und deren Dichtigkeit  $\mu$  sei. Ist noch  $g$  die Schwerebeschleunigung, so folgt daher:

$$2Tr\pi = r^2 \pi \cdot h \cdot \mu \cdot g$$

oder:

$$h = \frac{2T}{r\mu g}$$

Sir WILLIAM THOMSON macht nun folgende Ueberlegung. Wenn der capillare Meniskus durch Vermittlung von gesättigtem Dampf im oberen Theile der Röhre und ebensolchem, der sich außen um die Röhre herum befindet, mit der umgebenden ebenen Flüssigkeitsoberfläche in Communication steht, muß für den Fall des Gleichgewichtes der Druck des Dampfes über dem concaven Meniskus gleich der Sättigungsspannung  $p_{-r}$  über letzterem und der Druck über der ebenen Außenfläche gleich der Sättigungsspannung  $p_{\infty}$  über dieser sein. Jene beiden Drucke sind verschieden um das Gewicht der Dampfsäule von der Höhe  $h$ , dem Querschnitt 1 und der Dichtigkeit  $\sigma$  des Dampfes; also um  $h \cdot \sigma \cdot g$ ; und es folgt also:

$$p_{\infty} - p_{-r} = h \cdot \sigma \cdot g$$

Wird für  $h$  sein vorhin abgeleiteter Werth eingesetzt, so kommt:

$$p_{\infty} - p_{-r} = \frac{2T\sigma}{r\mu}$$

Schreiben wir dies Resultat in der Form:

$$p_{-r} - p_{\infty} = -\frac{2T\sigma}{r\mu}$$

so ist ersichtlich, daß es nichts anderes ist, als die früher für convexe Oberflächen abgeleitete Gleichung, angewandt auf eine concave; man kann sie beide in der Form:

$$p_r - p_{\infty} = \frac{2T\sigma}{r\mu}$$

zusammenfassen mit dem Hinzufügen, daß  $r$  für convexe Oberflächen positiv, für concave negativ zu rechnen ist.

Daraus, daß die Dampfspannung über Tropfen größer ist, und zwar um so größer, je kleiner der Tropfenradius, folgt verstärktes Verdampfungsbestreben feiner Tröpfchen in Luft, die für ebene Wasserflächen gesättigt, oder gar übersättigt wäre. Daher bilden sich feinste Nebeltröpfchen in staubfreier feuchter Luft außerordentlich schwer. Vorhandensein von festen Staubtheilchen erleichtert die Nebelbildung sehr wesentlich;<sup>1)</sup> sie bilden Oberflächen, an denen sich das Wasser condensiren kann in Schichten von viel geringerer Krümmung und daher auch geringerer Neigung zum Verdampfen, als sie den Tröpfchen von unendlich kleinem Radius ohne festen Staubkern eigen wäre.

Mit diesen Verhältnissen hängt ferner auch die ungewöhnlich gute Cohäsion möglichst gasfreien Wassers zusammen. Aus dem in einem Gefäße enthaltenen Wasser habe sich absorbiertes Gas in Form von Bläschen im Innern oder an den Wänden abgeschieden; bei Verminderung des äußeren Druckes vergrößern sich dann die abgeschiedenen Gasblasen und zerstören die Cohäsion des Wassers. Sind dagegen solche Gasbläschen nicht vorhanden, so müßten zum Zerreißen des flüssigen Wassers bei negativem Druck sich zunächst kleinste Wasserdampfbläschen im Innern des Wassers bilden. Die Wasserwände dieser Bläschen hätten einen sehr kleinen negativen Krümmungsradius; einem solchen würde eine ungemein geringe (theoretisch nach der Formel sogar eventuell negative) Dampfspannung entsprechen, so daß das Verdampfen des Wassers in solche kleinste Hohlräume hinein unmöglich wird. In der That ist die Cohäsion gasfreien Wassers sehr groß. [Siehe hierzu HELMHOLTZ, Verh. d. Berl. Physik. Gesellsch., Sitz. vom 4. Febr. 1887; p. 16; Wissensch. Abh. III. p. 264.]

Hiermit hängt auch zusammen die in § 71 erwähnte Schwierigkeit der Bildung der ersten Bläschen bei der Elektrolyse und der Siedeverzug luftfreier Flüssigkeiten.

<sup>1)</sup> Nachgewiesen durch Versuche von COULIER und MASCART, Journ. d. pharm. et chim. (4) 22, p. 165, 1875; AITKEN, Trans. Roy. Soc. Edinb. 30, p. 337, 1881; J. KISSLING, naturw. Ver. Hamburg 8, p. 1, 1884; Meteorol. Ztschr. 1, p. 120, 1884. ROBERT v. HELMHOLTZ, Wied. Ann. 27, p. 527, 1886. — Außer Staub können auch Ionen die Condensation begünstigen, siehe Wied. Ann. 32, p. 1, 1887; 40, p. 161, 1890; Naturw. Rdsch. 16, p. 621, 1901.