universität innsbruck
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Encyklopaedie der Naturwissenschaften

Wärme

Winkelmann, Adolph August

1896

Mechanische Wärmetheorie (Thermodynamik)

urn:nbn:at:at-ubi:2-7843

Mechanische Wärmetheorie (Thermodynamik).

I. Historisches.

1) Die Entwickelung der mechanischen Wärmetheorie hat bisher drei Perioden durchgemacht. In der ersten Periode wurden die Haupterfahrungssätze, die ihr zu Grunde liegen, an einzelnen Beispielen erkannt, und es wurde zugleich der Versuch gemacht, sie allgemein giltig zu definiren. Diese Erfahrungsthatsachen sind die beiden, dass 1) die Wärme Arbeit leisten kann und dass durch Arbeit Wärme erzeugt werden kann, und 2) dass die Arbeit, welche durch Wärme erzeugt werden kann, abhängig ist davon, dass die Wärme ein Temperaturgefälle hat und dass sie in angebbarer Beziehung zu diesem Temperaturgefälle steht. Diese Periode reicht bis in die Jahre 1842—1847. In ihr wurde die Wärme allgemein noch als Stoff angesehen, und obwohl die Umwandlungsfähigkeit von Wärme in Arbeit und von Arbeit in Wärme in einzelnen Fällen sicher erkannt war, konnte man sich nicht zu der Auffassung der Wärme als einer Energieform consequent durcharbeiten. Die ersten, welche die Umwandlung von Wärme in Arbeit und *vice versa* behaupteten und bewiesen, waren Graf Rumford[1]) und Humphry Davy[2]) (s. o. pag. 396). Als in den ersten Jahrzehnten dieses Jahrhunderts die Verbreitung der Dampfmaschine eine immer grössere wurde, untersuchte Sadi Carnot[3]) die Gesetze derselben. Er stellte sich die Frage, von welchen Verhältnissen die Arbeitsleistung einer solchen Maschine abhänge. Er ging bei dieser Untersuchung auch von der Körperlichkeit der Wärme aus und fand das nach ihm benannte Gesetz, dass die Wärme, damit sie Arbeit leisten könne, von höherer zu tieferer Temperatur fallen müsse, ganz so wie das Wasser, um Arbeit zu leisten, von höherem zu niederem Niveau fallen müsse. Dieses Carnot'sche Princip behält seine fundamentale Bedeutung, wenn es auch jetzt, seitdem man die Wärme als Bewegung, nicht als Stoff, betrachtet, in anderer Weise ausgesprochen wird. Die Ansichten von Carnot wurden von Clapeyron[4]) in sehr eleganter Weise geometrisch und analytisch ausgearbeitet, und die Methoden von Clapeyron sind noch heute bei der Entwickelung der Theorie wichtig.

2) Die zweite Periode in der Geschichte der mechanischen Wärmetheorie beginnt zu der Zeit, als durch die Arbeiten von Robert Mayer[5]) (1842—45), Joule[6]) (1845 u. f.), Helmholtz[7]) (1847) das Gesetz von der Erhaltung der Energie gefunden und zu allgemeiner Anerkennung gebracht wurde. Die Wärme wurde von da an als Bewegungsenergie angesehen und es wurde die Aequivalenz von Wärme und Bewegung ausgesprochen. Diese Behauptung ging darauf hinaus, dass immer, wenn eine gewisse Anzahl Kilogrammeter Arbeit in Wärme verwandelt wird (unabhängig davon, auf welche Weise diese Umwandlung geschieht), dass dann immer eine bestimmte Anzahl Calorieen entstehen muss und umgekehrt.

---

[1]) Rumford, Phil. Trans. 18, pag. 286. 1798.

[2]) Davy, Elements of Chemical Philosophy, pag. 94. 1799.

[3]) Carnot, Reflexions sur la puissance motrice des feu et sur les machines propres à développer cette puissance. Paris 1824.

[4]) Clapeyron, Journ. de l'École polytechn. 18, pag. 170. 1834; Pogg. Ann. Bd. 59, pag. 446. 1843.

[5]) Robert Mayer, Ges. Abhandlungen. Stuttgart 1892.

[6]) Joule, Das mechanische Wärmeäquivalent. Deutsch von Sprengel. Braunschweig 1872.

[7]) Helmholtz, Die Erhaltung der Kraft. 1847. Ges. Abhandlg. I.

Der erste, der diese Behauptung scharf aussprach und auch eine Methode zur Bestimmung dieser Zahl (des mechanischen Wärmeäquivalents) angab, war ROBERT MAYER. Experimentell wurde diese Zahl auf sehr verschiedenen Wegen von JOULE und Anderen bestimmt wie oben pag. 397 ff. angegeben ist. Das Gesetz von der Erhaltung der Energie, angewendet auf die Wärme, wird als der erste Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie bezeichnet.

Die nächste Aufgabe war, das CARNOT'sche Princip, welches mit der neuen Anschauung über die Wärme unverträglich erschien, mit dieser in Uebereinstimmung zu bringen. Dies war die Aufgabe, welche sich CLAUSIUS[1]) (1850) stellte, und welche er vollständig löste, indem er zeigte, dass ausser dem Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit, ein zweiter Satz die Wärmeerscheinungen beherrsche, ein Satz, welchen er als zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie bezeichnete und der direkt zu dem CARNOT-schen Princip in dessen mathematischer Formulirung führt. Dieser allgemeine Satz lautet, dass die Wärme nie von selbst von niederer zu höherer Temperatur übergeht, wobei der Beisatz von selbst sagen soll, ohne dass dabei sonst eine Veränderung in dem Körpersystem stattfindet. Auf ähnliche Weise behandelte dann W. THOMSON[2]) und mit speciellen Hypothesen RANKINE[3]) den zweiten Hauptsatz. CLAUSIUS wendete die beiden Hauptsätze an, um die Eigenschaften der Gase, die Vorgänge bei der Zustandsänderung von festen und flüssigen Körpern und einige elektrische Erscheinungen zu behandeln, und gab insbesondere auch eine auf diese Principien gebaute Theorie der Vorgänge in der Dampfmaschine. Diese letztere Aufgabe, die Behandlung der technischen Probleme der Dampfmaschinen, Kältemaschinen und anderer Maschinen wurde dann von ZEUNER[4]) und anderen weiter ausgearbeitet. Auf Grund der CLAUSIUS'schen Gleichungen behandelte KIRCHHOFF[5]) (1858) in etwas anderer Form die Probleme der Auflösung von Salzen in Flüssigkeiten, der Absorption von Gasen und der Mischung von Flüssigkeiten und gab damit die erste Anwendung der Theorie auf chemische Probleme.

3) Die dritte Periode beginnt mit dem Ende der 70er Jahre. Während bis dahin im Wesentlichen diejenigen Probleme der Untersuchung unterworfen wurden, in welchen umkehrbare Kreisprocesse allein vorkommen, ist es einer der Fortschritte der neueren Behandlungen, dass sie diese Processe nur als Grenzfall der allgemeineren, nicht umkehrbaren Processe betrachten. Die nicht umkehrbaren Processe liefern Gleichungen, welche im Allgemeinen nicht einem Gleichgewichtszustand des betrachteten Vorganges entsprechen, während der Grenzfall der umkehrbaren Processe den Gleichgewichtszustand darstellt. Es entsprechen also die letzteren Probleme denjenigen, welche in der Mechanik als Probleme der Statik behandelt werden, während die ersteren den Problemen der Dynamik entsprechen. Bisher ist es allerdings noch nicht möglich, den veränderlichen Zustand der thermodynamischen Vorgänge vollständig durch Gleichungen darzustellen, sondern man kann nur Ungleichungen für diesen Fall aufstellen, welche im Falle des Gleichgewichts in bestimmte Gleichungen übergehen.

Ein zweiter Fortschritt der neueren Thermodynamik besteht darin, dass sie sich nicht auf die Behandlung derjenigen Vorgänge beschränkt, welche durch zwei

---

[1]) CLAUSIUS, Die mech. Wärmetheorie. Bd. I, 2. Aufl. 1876.

[2]) W. THOMSON, Phil. Mag. (4) 4, pag. 8. 105, 160. 1851; Scientific papers III.

[3]) RANKINE, Phil. Mag. (4) 7, pag. 249. 1851.

[4]) ZEUNER, Technische Thermodynamik, 3. Aufl. 1891.

[5]) KIRCHHOFF, Ges. Abh., pag. 454.

Variable allein bestimmt werden, sondern dass sie eine beliebige Anzahl Variabler in ihre Rechnungen einzieht. Dadurch werden insbesondere eine grosse Anzahl chemischer Processe der Untersuchung zugänglich, die früher nicht zu behandeln waren.

Der dritte Fortschritt ist ein formeller. Es gelang die thermodynamischen Vorgänge bei beliebigen Systemen von einer einzigen Function abhängig zu machen, so dass die Behandlung der Gleichgewichtszustände mathematisch auf ein einfaches Maximum-Minimumproblem reducirt ist.

Diese Fortschritte sind zunächst in einer lange unbekannt gebliebenen grossen Arbeit von GIBBS[1] (1876) gemacht worden. Diese Arbeit enthält eine ausserordentlich tiefe und reichhaltige Behandlung allgemeiner physikalisch-chemischer Probleme, die jedoch leider zu wenig auf specielle Aufgaben angewendet ist. GIBBS hat zunächst gezeigt, dass man für jedes bestimmte Problem eine charakteristische Function finden kann, deren Minimum oder Maximum den Gleichgewichtszustand bestimmt. In derselben Weise arbeitete unabhängig MASSIEU[2] und später v. HELMHOLTZ[3], der für bestimmte Fälle eine solche Function bildete, der er den bezeichnenden Namen freie Energie gab. Dieselbe und eine andere Function führte DUHEM[4] unter dem Namen »Thermodynamisches Potential« ein und wendete sie für eine Reihe von speciellen Aufgaben an. In der neuesten Zeit wurde diese Methode insbesondere von PLANCK[5] ausgebildet und angewendet.

II. Entwickelung der allgemeinen Theorie.

A. Der erste Hauptsatz.

4) Der Satz von der Erhaltung der Energie sagt aus, dass die Energie eines gegen äussere Einflüsse abgeschlossenen Systems bei allen Veränderungen des Systems constant bleibt und dass bei einem nicht nach aussen abgeschlossenen System die Energie sich nur um so viel (positiv oder negativ) ändert, als die ihm von aussen zugeführte positive oder negative Energie in irgend einer Form beträgt. Beschränken wir uns zunächst auf den Fall, dass dem System von aussen nur Wärme zugeführt oder entzogen wird und dass das System nach aussen nur mechanische Arbeit leiste oder dass ihm solche von aussen zugeführt werde. Die Wärmemenge ist, das ist die Grundlage des ersten Hauptsatzes, eine Art der Energie. Messen wir Wärmemengen in Calorieen, so entspricht eine Calorie einer Arbeit von $J = 427$ Kilogrammeter Arbeit (bei Annahme der mittleren Calorie (ca. 15°) als Einheit, s. o. pag. 415). Wird also einem System eine Wärmemenge δQ zugeführt, so entspricht diese $J\delta Q$ Kilogrammetern Arbeit. Wir wollen Wärmemengen, die dem System zugeführt werden, stets als positiv, solche, die ihm entzogen werden, als negativ bezeichnen. Umgekehrt wollen wir Arbeiten, die das System gegen äussere Kräfte leistet, als positiv, solche die von äusseren Kräften an dem System geleistet werden, als negativ bezeichnen. Bezeichnen wir alsdann die innere Energie des Systems (die man sich etwa aus der kinetischen und potentiellen Energie der Moleküle bestehend denken kann) mit U, so wird die zugeführte Wärmemenge $J\delta Q$ einerseits verbraucht, um die

---

[1] GIBBS, Thermodynamische Studien. Uebersetzt von OSTWALD. 1892.

[2] MASSIEU, Journ. de phys. (6), pag. 216. 1877.

[3] v. HELMHOLTZ, Wissenschaftl. Abh. II, pag. 958.

[4] DUHEM, Le potentiel thermodynamique. Paris 1886.

[5] PLANCK, WIED. Ann. 30, pag. 562. 1887; 31, pag. 189. 1887; 32, pag. 462. 1887; 44, pag. 385. 1891.

innere Energie um dU zu ändern, andererseits um die Energie für den Betrag äusserer Arbeit δW, den das System etwa leistet, zu liefern. Es ist also

$$J\delta Q = dU + \delta W.$$

Dabei kann die äussere Arbeit δW gegen beliebige mechanische Kräfte geleistet werden.

Ein sehr häufig vorkommender Fall ist der, dass die äussere Arbeit darin besteht, dass das System sein Volumen gegen einen auf ihm lastenden Druck p ändert. In diesem Falle ist die Arbeit bei einer unendlich kleinen Volumenänderung dv, aber überall gleichem Druck

$$\delta W = p\,dv.$$

Wenn auf das System im allgemeinen eine Reihe von mechanischen Kräften wirken, deren Componenten nach beliebigen allgemeinen Coordinaten sind

$$\Psi_1\ \Psi_2\ \ldots\ \Psi_n$$

und wenn das System gegen diese Kräfte die allgemeinen Verschiebungen $\delta\psi_1\ \delta\psi_2\ \ldots\ \delta\psi_n$ erfährt, so ist der Betrag der nach aussen geleisteten Arbeit in diesem Fall

$$\delta W = \Psi_1\delta\psi_1 + \Psi_2\delta\psi_2 + \ldots\ \Psi_n\delta\psi_n = \sum_i \Psi_i\delta\Psi_i.$$

Die äussere Arbeit, die ein System bei einer endlichen Veränderung leistet, hängt wesentlich ab von dem Wege, auf dem das System sich verschiebt, da die äusseren Kräfte hier als von der Temperatur des Systems abhängig angenommen werden können oder müssen, im Allgemeinen also kein Potential haben, wenn man die Temperatur ebenfalls als Variable betrachtet. Die innere Energie des Systems ist als abhängig zu betrachten von der Temperatur und von den Parametern, welche den Zustand des Systems bestimmen, speciell also von dem Volumen des Systems, resp. im Allgemeinen Fall von den $\psi_1\psi_2\ \ldots$. Die zugeführte Wärme hängt ebenso wie die äussere Arbeit wesentlich von der Art und dem Wege der Veränderung ab.

Wird also ein System von einem Zustand A in einen Zustand B gebracht, in denen die inneren Energien U_A und U_B sind, so ist der Zusammenhang zwischen der ganzen zugeführten Wärme Q und der ganzen geleisteten Arbeit W

$$JQ = U_B - U_A + W.$$

Dabei hängt aber der Werth von W und daher auch der von Q nicht blos von den Endlagen A und B ab, sondern von dem ganzen Wege, auf dem das System von A nach B gebracht ist. Sie sind erst dann vollständig bestimmt, wenn dieser Weg vollständig bekannt ist.

5) Ein hervorragend wichtiger Fall ist der, dass das System eine Reihe von Veränderungen ausführt, an deren Schluss es genau in denselben Zustand zurückkehrt, in dem es am Anfang war. Einen solchen Process nennt man einen Kreisprocess. Dann ist $B = A$, also $U_B = U_A$, und es bleibt

$$JQ = W.$$

Die gesammte Arbeit, die ein System bei einem Kreisprocess bildet, wird geliefert auf Kosten der zugeführten Wärme, kein Theil von ihr auf Kosten der inneren Energie des Systems.

8) Ein besonders wichtiger Kreisprocess ist der sogen. einfache Carnot'sche Kreisprocess. Dieser besteht in folgenden einzelnen Processen: 1) Ein System wird bei constanter Temperatur (isotherm) so verändert, dass sein Volumen

vergrössert wird, entgegen einem auf dem System wirkenden Druck. Dabei muss dem System Wärme zugeführt werden. 2) Das System wird ohne Zufuhr oder Abfuhr von Wärme so verändert, dass sein Volumen noch weiter vergrössert wird. Dabei verringert sich zugleich seine Temperatur. Einen solchen Process nennt man nach dem Vorgang von RANKINE einen adiabatischen (von ἀ διαβαίνειν, weil keine Wärme hindurchgeht). 3) Am Ende dieses Processes wird das System wieder isotherm (bei der nun erlangten niederen Temperatur) in seinem Volumen verringert, comprimirt. 4) Endlich wird das System noch weiter und zwar adiabatisch comprimirt, bis es das ursprüngliche Volumen und die ursprüngliche Temperatur wieder erlangt hat.

Wir werden sehen, dass sich jeder beliebige Process, den ein System durchmacht, in eine Reihe solcher einfacher CARNOT'schen Kreisprocesse zerlegen lässt.

7) Die Processe, die ein System durchmachen kann, sowohl die ungeschlossenen, als die geschlossenen (Kreisprocesse), sind im Allgemeinen nicht umkehrbar. Wenn ein System einen äusseren Druck zurückschiebt bei der Ausdehnung, oder gegen eine äussere Kraft Arbeit leistet, so muss der Druck des Systems immer mindestens etwas grösser sein, als der von aussen auf ihm lastende Druck, oder die Kraft, die das System ausübt, muss die äussere Kraft etwas überwinden. Ebenso wenn ein System von einer äusseren Quelle Wärme aufnimmt, so muss die Temperatur der Quelle höher sein, als die des Systems, und umgekehrt wenn das System an einen äusseren Körper Wärme abgiebt, so muss seine Temperatur höher sein, als die des äusseren Körpers. Daher kann ein System nicht unter gleichen Umständen eine Veränderung in dem einen Sinne und in dem anderen durchmachen. Nimmt es bei einer bestimmten Veränderung von aussen z. B. Wärme auf, so kann es nicht, wenn seine Temperatur und die der Quelle unverändert bleiben, sich auch umgekehrt so verändern, dass es an diese Quelle Wärme abgiebt. Aber man sieht, dass der Unterschied der Temperatur des Systems und der Quelle, oder der Unterschied der Kraft, die das System nach aussen ausübt und unter der es von aussen steht, beliebig gering sein kann. Im Grenzfalle nun, wo stets die Temperatur des Systems gleich der der Quelle und zugleich der Druck des Systems gleich dem äusseren Druck ist, in diesem Grenzfall kann sich das System sowohl in der einen, wie in der anderen Richtung verändern. Die Processe, die das System dann ausführt, nennt man umkehrbare Processe. Man erkennt zugleich, dass, je grösser der Unterschied der Temperaturen oder der Kräfte zwischen dem System und dem Aeusseren ist, dass um so rascher auch der Uebergang der Wärme oder die Bewegung des Systems vor sich geht, während wenn kein Unterschied zwischen den Temperaturen und Kräften innerhalb des Systems und ausserhalb vorhanden ist, eine Aenderung nur unendlich langsam, d. h. gar nicht stattfindet. Daher geben die umkehrbaren Processe die Bedingungen des Gleichgewichts von Systemen an, während die nicht umkehrbaren die Bedingungen für die Bewegung, für den variablen Zustand, liefern würden, wenn es bisher gelungen wäre, sie allgemein zu formuliren. Es ist der Schritt, der hierbei zu machen ist, um von den vollkommen bekannten Gleichungen der umkehrbaren Processe zu solchen der nicht umkehrbaren zu gelangen, derselbe wie derjenige, den d'ALEMBERT gemacht hat, als er von der Statik durch ein einfaches Princip zu den allgemeinen Sätzen der Dynamik überging. Ebenso wird der Uebergang von den umkehrbaren Processen zu den nicht umkehrbaren einmal die vollständigen Gleichungen für die thermodynamischen Bewegungszustände liefern können.

Graphische Darstellung von Processen.

8) Man kann nach dem Vorgang von CLAPEYRON zweckmässig die Processe, die ein System von Körpern durchmacht, durch ein Diagramm darstellen. Wenn der Zustand des Systems nur von zwei Variablen abhängt, etwa Volumen und Temperatur, oder Druck und Volumen oder dergl., so ist das Diagramm ein ebenes. Bei einer dritten unabhängigen Variablen wird eine räumliche Figur nöthig, bei mehr Variablen lässt die graphische Darstellung der Einzelheiten des Processes im Stich. Man kann übrigens auch, wie es namentlich von GIBBS[1]) geschehen ist, in diesem Falle eine ebene, graphische Darstellung anwenden, die allerdings nicht alle Einzelheiten des Processes wiedergiebt, wenn man als Variable zwei von den drei Grössen Energie, Entropie (siehe weiter unten) und Volumen des Systems wählt.

Wählt man als Coordinaten Druck und Volumen und besteht die Arbeit, die das System leistet, nur in der Ueberwindung des äusseren Druckes, so stellt der Flächeninhalt einer Figur, welche von dem Wege, von der Volumenaxe und von den Anfangs- und Endordinaten (Drucke) begrenzt wird, diese Arbeit dar.

B. Der zweite Hauptsatz.

9) Während der erste Hauptsatz nichts anderes als der Satz von der Erhaltung der Energie ist, also für jede Form der Energie in gleicher Weise gilt, ist der zweite Hauptsatz ein solcher, welcher ganz allein für die Energie in der Wärmeform gilt. Auch er ist aus einer grossen Reihe von Einzelerfahrungen abgezogen, ist aber allgemeiner als diese, und kann nur dadurch als bewiesen gelten, dass keine seiner Folgerungen der Erfahrung widerspricht, vielmehr alle ihr entsprechen. Dieser allgemeine Grundsatz, auf dem der zweite Hauptsatz basirt, lautet:

Die Wärme kann nicht von selbst von tieferer Temperatur zu höherer übergehen. Er ist in dieser Form von CLAUSIUS (1850) aufgestellt worden. Dabei bedeutet das Wort »von selbst«, dass nicht eine andere, bleibende Veränderung zugleich stattgefunden hat, welche den eventuellen Uebergang der Wärme von niederer Temperatur zu höherer compensirt. W. THOMSON[1]) hat etwas später (1851) den Grundsatz in der Form ausgesprochen:

»Es ist unmöglich, aus irgend einem System von Körpern mechanische Arbeit dadurch zu erhalten, dass man es unter die tiefste Temperatur der umgebenden Körper abkühlt.«

Der CLAUSIUS'sche Satz macht also einen Unterschied zwischen Wärme höherer Temperatur und niederer Temperatur, einen Unterschied, den der erste Hauptsatz nicht macht. Nach dem ersten Hauptsatz sind a Calorien von 100° genau gleichwerthig a Calorien von 0°. Jede Calorie ist eine bestimmte Menge Energie (427 Kilogrammmeter im Mittel), ihre Temperatur kommt gar nicht in Betracht, sie lassen sich also einfach ihrem absoluten Betrage nach für einander setzen. Der zweite Hauptsatz macht aber einen Unterschied zwischen ihnen, indem er sagt, dass wohl a Calorien von 100° sich von selbst in a Calorien von 0° verwandeln lassen, während zu der umgekehrten Verwandlung noch die Leistung irgend einer Arbeit, oder irgend eine sonstige Veränderung nothwendig ist.

---

[1]) GIBBS, Trans. Conn. Ac. II. Deutsch von OSTWALD, pag. 1 u. 41. — MOLLIER, Verh. d. Vereins zur Beförd. des Gewerbefleisses 1893, Heft 3.

[2]) W. THOMSON, Trans. Roy. Soc. Edinb. 20 II, pag. 262. 1851.

10) Um diesen Satz mathematisch zu formuliren, nehmen wir an, wir hätten zwei beliebige Systeme A und B, von welchen jeder einen einfachen CARNOT-schen Kreisprocess durchmachen soll, und zwar zwischen denselben beiden Temperaturgrenzen T_1 und T_2. Bei diesen Processen tritt folgendes ein.

1) Zunächst dehnt sich das erste System A bei der Temperatur T_1 aus, es nimmt zu dem Zweck die Wärmemenge Q_1 von einer äusseren Quelle S_1 auf, welche eine höhere oder gleich hohe Temperatur habe.

2) Das System wird weiter adiabatisch ausgedehnt, wobei es keine Wärme aufnimmt, aber die niedere Temperatur T_2 erlangt.

3) Das System wird isotherm bei T_2 zusammengedrückt, wobei es die Wärmemenge Q_2 abgiebt an einen Körper S_2, welcher geringere oder gleiche Temperatur hat wie T_2.

4) Das System wird adiabatisch auf den Anfangszustand gebracht.

Die gesammte von dem System aufgenommene Wärme ist

$$JQ_1 - JQ_2.$$

Die gesammte dabei geleistete äussere Arbeit sei W, so dass

$$J(Q_1 - Q_2) = W$$

ist. Sind die Temperaturen der Wärmequellen in jedem Falle gleich der des Systems (nicht bei T_1 höher, bei T_2 niedriger), so sind die Processe in Bezug auf den Wärmeübergang umkehrbar. Ist ferner zugleich der Druck, der auf dem System lastet, stets genau gleich dem Druck, den das System nach aussen ausübt, so sind die Processe auch in Bezug auf die äussere Arbeit umkehrbar. In diesem Fall kann der ganze Kreisprocess auch so geführt werden, dass man von aussen eine Arbeit W auf das System überträgt und dass das System dabei zugleich bei der niederen Temperatur T_2 die Wärmemenge Q_2 aufnimmt und bei der höheren Wärmemenge Q_1 abgiebt. Es ist dann

$$-JQ_1 + JQ_2 = -W, \text{ also auch } J(Q_1 - Q_2) = W.$$

Wir wollen nun mit dem zweiten System B denselben Kreisprocess zwischen denselben Temperaturgrenzen und zwar auch umkehrbar vor sich gehen lassen. Die bei den Temperaturen T_1 und T_2 aufgenommenen resp. abgegebenen Wärmemengen seien R_1 und R_2, die geleistete, resp. aufgenommene Arbeit sei U. Dann ist

$$JR_1 - JR_2 = U.$$

Wir sehen daraus in jedem Fall: 1) Wenn durch einen (umkehrbaren oder nicht umkehrbaren) CARNOT'schen Kreisprocess eine gewisse Arbeit W oder U erzeugt werden soll auf Kosten von Wärme, so ist dabei immer noch ein anderer Process im Spiele. Es wird nämlich ein Theil Q_2 oder R_2 der ganzen aufgenommenen Wärme Q_1 oder R_1 in einen Körper S_2 von niederer Temperatur geschafft.

2) Wenn durch einen (umkehrbaren oder nicht umkehrbaren) CARNOT'schen Kreisprocess eine gewisse Wärmemenge Q_2 oder R_2 von einer niederen Temperatur T_2 in einen Körper S_1 von höherer Temperatur übergeführt wird, so ist dabei noch ein zweiter Vorgang nöthig. Es muss nämlich dem System noch eine gewisse Arbeit W zugeführt werden.

Es fragt sich nun, ob das Verhältniss $\frac{Q_2}{Q_1}$ resp. $\frac{R_2}{R_1}$ abhängig ist von der Natur des Systems, welches den CARNOT'schen Cykel durchführt, oder nicht. CARNOT's Verdienst ist es, zuerst gezeigt zu haben, dass dieses Verhältniss unab-

hängig ist von der Natur des Systems und nur abhängig ist von den Temperaturen T_1 und T_2. Aus CLAUSIUS'schen Grundsatz wird dies auf folgende Weise bewiesen.

Wir nehmen zunächst an, dass sowohl der Process des Körpers A wie der des Körpers B umkehrbar seien und führen mit den beiden Systemen A und B einen doppelten Kreisprocess zwischen T_1 und T_2 so aus, dass wir zunächst A im direkten Sinne die Arbeit W leisten lassen und dann B im umgekehrten Sinne die Arbeit $U = W$ aufnehmen lassen. Es wird dann aus der Quelle mit der Temperatur T_1 die Wärmemenge Q_1 entnommen, dagegen R_1 ihr zugeführt, so dass im Ganzen $Q_1 - R_1$ ihr entnommen ist. Der zweiten Quelle wird die Wärmemenge Q_2 zugeführt, R_2 entnommen, so dass ihr im ganzen $Q_2 - R_2$ zugeführt wird. Das Resultat ist also, dass der ersten Quelle die Wärme $Q_1 - R_1$ entnommen, der zweiten $Q_2 - R_2$ zugeführt wird. Da nun

$$f(Q_1 - Q_2) = W \text{ und } f(R_1 - R_2) = U$$

ist und da

$$W = U$$

sein soll, so ist

$$Q_1 - R_1 = Q_2 - R_2.$$

Es wird also der ersten Quelle S_1 genau so viel entnommen, als der zweiten zugeführt wird, und zwar müssen beide Wärmemengen gleich Null sein.

Angenommen nämlich, es sei $Q_2 - R_2 < 0$, so würde das Resultat des Processes das sein, das dem Reservoir von der Temperatur T_2 die Wärmemenge $Q_2 - R_2$ zugeführt, also $R_2 - Q_2$ entzogen wäre, und dass das Reservoir von der Temperatur T_1 die ebenso grosse Wärmemenge $R_1 - Q_1$ erhalten hätte. Es würde also, ohne jede sonstige Veränderung (denn die Arbeiten W und U haben sich aufgehoben) blos die Wärmemenge $R_2 - Q_2$ von der niederen Temperatur auf die höhere gebracht worden sein, was dem Grundsatz widerspricht. Wäre umgekehrt $Q_2 - R_2 > 0$, so brauchten wir die beiden Processe blos umgekehrt zu führen, nämlich mit dem System B den Kreisprocess im direkten, mit A im umgekehrten Sinne auszuführen und würden dann wieder auf denselben Widerspruch mit dem an die Spitze gestellten Grundsatz geführt werden. Das Resultat ist also, dass

$$Q_2 = R_2, \quad \text{also auch} \quad Q_1 = R_1$$

und daher

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{R_2}{R_1}$$

ist.

Dieses Verhältniss ist also unabhängig von der Natur des Systems und nur abhängig von den Temperaturgrenzen, in welchen der CARNOT'sche Process verläuft.

11. Zugleich sieht man folgendes: Lässt sich der Process, den der Körper A ausführt, nicht umkehren, wohl aber der, den Körper B ausführt, so kann man also mit A nur in direktem Sinne operiren und es ist immer noch richtig, dass $Q_2 - R_2$ nicht < 0 sein kann. Wohl aber kann dann $Q_2 > R_2$, das heisst, es würde dann $\frac{Q_2}{Q_1} > \frac{R_2}{R_1}$ sein. Während also für alle umkehrbaren CARNOT'schen Processe in denselben Temperaturgrenzen das Verhältniss der abgegebenen zur aufgenommenen Wärme dasselbe ist, wird bei einem nicht umkehrbaren Process das Verhältniss $\frac{Q_2}{Q_1}$ grösser als für einen umkehrbahren Process $\left(\frac{R_2}{R_1}\right)$, d. h. es wird dann verhältnissmässig mehr von der aufgenommenen Wärme an die Quelle von niederer Temperatur abgegeben, als bei einem umkehrbaren Process.

12. Um nun den Werth von $\frac{Q_2}{Q_1}$ für einen umkehrbaren Process zu finden, brauchen wir nach dem Gesagten es bloss für irgend einen möglichst einfachen Fall zu berechnen. Den einfachsten Fall bildet ein vollkommenes Gas, das dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz

$$pv = RT$$

folgt, wo T die absolute Temperatur $(273° + t)$ bedeutet. Halten wir dieses Gas zunächst auf der Temperatur T_1 und dehnen wir sein Volumen aus von v_1 bis v_2, so nimmt sein Druck ab von p_1 bis p_2, so dass

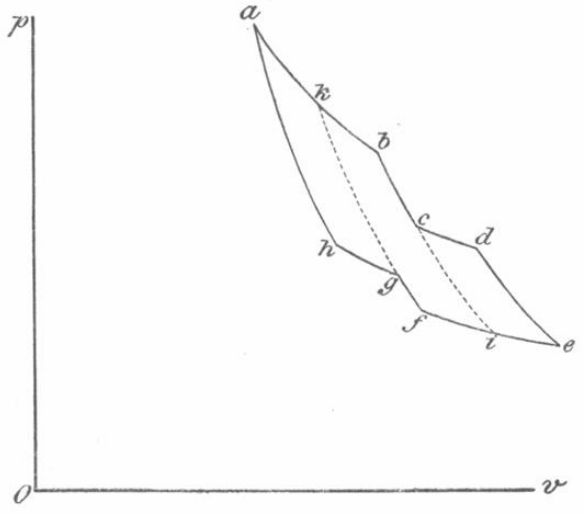
$$p_1 v_1 = p_2 v_2$$

ist. Die zuzuführende Wärmemenge ist, da die Temperatur des Gases und daher seine innere Energie nicht geändert werden soll

$$Q_2 = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv = RT_1 \int_{v_1}^{v_2} \frac{dv}{v} = RT_1 \log \frac{v_2}{v_1}.$$

Wird bei dem zweiten Theil des Processes das Gas adiabatisch ausgedehnt, so wird seine Temperatur auf T_2 erniedrigt, während das Volumen auf V_2 wächst. Bei der darauf folgenden Compression von V_2 bis V_1 wird dem Gas die negative Wärme zugeführt

$$Q_2 = \int_{V_1}^{V_2} p\,dv = RT_2 \int_{V_1}^{V_2} \frac{dv}{v} = RT_2 \log \frac{V_2}{V_1}.$$



Ph. 562.

Da ferner das Gas ohne Wärmezufuhr das eine Mal von v_2 bis V_2 ausgedehnt, das andere Mal von V_1 bis v_1 comprimirt wurde, so muss

$$\frac{v_2}{V_2} = \frac{v_1}{V_1}$$

sein, also ist

$$\frac{Q_2}{Q_1} = \frac{T_2}{T_1}$$

oder auch

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

Das Verhältniss der bei einem einfachen umkehrbaren CARNOT'schen Process aufgenommenen und abgegebenen Wärmemengen ist gleich dem Verhältniss der absoluten Temperaturen.

13. Führt nun ein System einen complicirteren umkehrbaren Kreisprocess aus, z. B. den Process, der durch Fig. 562 dargestellt ist, in welchem

ab und cd isotherme Ausdehnungen
bc und de adiabatische Ausdehnungen
cf und gh isotherme Compressionen
fg und ha adiabatische Compressionen

bedeuten, so sieht man durch Ziehen der Hilfslinien kg und ci, dass man diesen ganzen Process in drei einfache CARNOT'sche Processe zerlegen kann, indem man nämlich den Process sich in der durch folgende Buchstaben gegebenen Reihenfolge ausgeführt denkt:

$$akbcdei - c - ifg - k - gha.$$

Sind nun die aufgenommenen resp. abgegebenen Wärmemengen längs

ak	kb	cd	ei	if	gh
q_1	q_1'	Q_2	q_3	q_3'	Q_4

und wird

$$q_1 + q_1' = Q_1$$
$$q_3 + q_3' = Q_3$$

gesetzt, so hat man folgende Gleichungen, wenn die Temperaturen auf

ab	cd	ef	gh

mit

T_1	T_2	T_3	T_4

bezeichnet werden:

$$\frac{q_1}{T_1} = \frac{Q_4}{T_4}$$
$$\frac{q_1'}{T_1} = \frac{q_2'}{T_3}$$
$$\frac{Q_2}{T_2} = \frac{q_3}{T_3}$$

Durch Addition aller Gleichungen ergiebt sich

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} = \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4}$$

Wenn wir die abgegebenen Wärmemengen als negative aufgenommene in Rechnung stellen, so schreibt sich diese Gleichung auch

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \frac{Q_4}{T_4} = 0$$

Haben wir nicht 4, sondern n solche Processe, so ist entsprechend

$$\sum_1^n \frac{Q_n}{T_n} = 0.$$

Also: bei einem beliebigen, aus isothermen und adiabatischen Aenderungen zusammengesetzten umkehrbaren Process ist die Summe aller aufgenommenen Wärmemengen, jede dividirt durch ihre absolute Temperatur gleich Null.

14. Dieses Resultat lässt sich sofort erweitern auf den Fall, dass ein System einen ganz beliebigen geschlossenen umkehrbaren Kreisprocess durchmacht. Dann kann man nämlich jedes kleine Stück des Weges ersetzen durch zwei Componenten, von denen das eine auf der Isotherme, das andere auf einer adiabatischen Curve liegt. Ist dann dQ die ganze auf diesem kleinen Stück von der Temperatur T aufgenommene Wärmemenge, so ist für den ganzen geschlossenen umkehrbaren Kreisprocess

$$\int \frac{\delta Q}{T} = 0.$$

Daraus folgt sofort, dass die unter dem Integralzeichen stehende Grösse das Differential einer Function sein muss, welche nur von dem Zustand des Körpers, nicht von der Art der Veränderung abhängt. Diese Function bezeichnet

CLAUSIUS als die Entropie des Systems. Ist also S die Entropie, so ist in jedem Moment für einen umkehrbaren Process

$$\frac{\delta Q}{T} = dS,$$

so dass man auch sagen kann, die absolute Temperatur sei der integrirende Nenner der zugeführten Wärmemenge (ZEUNER). Für jeden beliebigen, nicht geschlossenen, aber umkehrbaren Process, der das System aus einem Zustand 1 in einen Zustand 2 überführt, ist

$$\int_1^2 \frac{\delta Q}{T} = S_2 - S_1 .$$

15. Für einen nicht umkehrbaren CARNOT'schen Kreisprocess ist, wie wir oben gesehen haben

$$\frac{Q_2}{Q_1} > \frac{R_2}{R_1},$$

wenn sich R_1 und R_2 auf einen umkehrbaren Process beziehen, also ist auch

$$\frac{Q_2}{Q_1} > \frac{T_2}{T_1}$$

oder

$$\frac{Q_1}{T_1} < \frac{Q_2}{T_2},$$

daher, wenn wir wieder abgegebene Wärmemenge als negative aufgenommen rechnen

$$\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} < 0 .$$

Und daher für einen ganz beliebigen geschlossenen aber nicht umkehrbaren Kreisprocess

$$\int \frac{\delta Q}{T} < 0$$

oder

$$\frac{\delta Q}{T} < dS .$$

Daraus folgt, dass wenn ein System sich auf umkehrbarem Wege so verändert, dass es eine gewisse Wärmemenge δQ aufnimmt, dass dann seine Entropie stets wächst und zwar gerade um $\frac{\delta Q}{T}$. Wenn es sich aber auf nicht umkehrbarem Wege verändert, wobei es dieselbe Wärmemenge δQ aufnimmt, so wächst seine Entropie sogar noch mehr als der Werth von $\frac{\delta Q}{T}$ beträgt.

Daraus folgt weiter: Wenn ein System auf umkehrbarem Wege sich so verändern soll, dass seine Entropie constant bleibt, so ist das nur dann möglich, wenn es bei dieser Veränderung keine Wärme aufnimmt noch abgiebt. Einen Process, bei dem die Entropie eines Systems constant bleibt, nennt man einen isentropischen. Also: Bei umkehrbaren Processen ist jede isentropische Aenderung zugleich nothwendig eine adiabatische.

Wenn bei einem nicht umkehrbaren Process die Entropie S constant bleiben, also $dS = 0$ sein soll, so ist das nur möglich, wenn

$$\sum \frac{\delta Q}{T} < 0 ,$$

d. h. wenn mehr Wärme von einer Quelle höherer Temperatur an eine Quelle niederer Temperatur abgegeben wird als umgekehrt. Nicht umkehrbare (irreversible) isentropische Processe sind also nicht adiabatische.

C. Aequivalente Verwandlung.

16. Für den zweiten Hauptsatz hat CLAUSIUS noch eine andere, oft vortheilhafte Auffassung kennen gelehrt[1]). Da bei jedem geschlossenen Kreisprocess eine Umwandlung von Wärme in Arbeit und zugleich eine Ueberführung von Wärme höherer Temperatur in solche niederer Temperatur oder umgekehrt stattfindet, so ist es vortheilhaft, diese beiden Vorgänge mit demselben Namen, nämlich als Verwandlungen zu bezeichnen, und man hat dann je nach der Richtung des Processes folgende zusammengehörige Verwandlungen.

A. Bei dem direkten Process
   1. Verwandlung von Wärme in Arbeit.
   2. Verwandlung von Wärme höherer Temperatur in solche von niederer.

B. Bei dem umgekehrten Process.
   1. Verwandlung von Arbeit in Wärme.
   2. Verwandlung von Wärme niederer Temperatur in solche von höherer.

Man sieht aus diesen Processen, dass

a) eine Verwandlung von Wärme in Arbeit nur möglich ist, wenn gleichzeitig eine Verwandlung von Wärme höherer Temperatur in solche von niederer stattfindet,

b) eine Verwandlung von Wärme niederer Temperatur in solche von höherer nur möglich ist, wenn gleichzeitig Arbeit in Wärme verwandelt wird.

Die eine dieser Verwandlungen wird also immer durch die andere compensirt, sie verhalten sich wie positive oder negative Grössen. Daher muss (oder kann) irgend eine Function der entsprechenden Wärmemengen und zugehörigen Temperaturen existiren, welche die Eigenschaft hat, dass ihre Werthe für eine Reihe von gleichzeitig oder nacheinander stattfindenden Verwandlungen einfach algebraisch addirt werden, so dass die algebraische Summe dieser Functionen angiebt, welche Verwandlungen am Schlusse eines Processes übrig geblieben sind.

Bezeichnen wir daher

1) als positive Verwandlungen.

a) Die Verwandlung von Arbeit in Wärme.

b) Die Verwandlung von Wärme höherer Temperatur in niedrige.

2) als negative Verwandlungen.

a) Die Verwandlung von Wärme in Arbeit.

b) Die Verwandlung von Wärme niederer Temperatur in höhere,

so haben wir nur die Function zu suchen, welche den Werth dieser Verwandlungen in dem oben ausgesprochenen Sinne giebt.

1) Wird eine Wärmemenge Q von der Temperatur T in Arbeit verwandelt, so muss der gesuchte Functionswerth danach sein

$$-Qf(T).$$

2) Wird umgekehrt eine gewisse Arbeit in die Wärmemenge Q von der Temperatur T verwandelt, so muss der gesuchte Functionswerth sein

$$+Qf(T).$$

---

[1]) Vergl. dazu GROSS, WIED. Ann. 46, pag. 339, 517. 1892.

3) Wird eine Wärmemenge Q_1 von der höheren Temperatur T_1 in solche von der niederen Temperatur T_2 verwandelt, so muss der gesuchte Functionswerth sein

$$+ Q_1 F(T_1 T_2).$$

4) Wird umgekehrt Q_1 von T_2 in T_1 verwandelt, so muss der gesuchte Functionswerth sein

$$- Q_1 F(T_2 T_1)$$

und man sieht zunächst, dass

$$F(T_1 T_2) = - F(T_2 T_1)$$

sein muss.

Wenden wir diese Ausdrücke, in denen f und F noch unbekannte Functionen sind, auf den oben pag. 424 angeführten einfachen CARNOT'schen Kreisprocess in seinen beiden Richtungen an, in denen blos die beiden Temperaturen T_1 und T_2 vorkommen, so sieht man, dass, da

$$Q_1 = Q + Q_2$$

ist

$$+ Q_2 F(T_1 T_2) - Q f(T_1) = 0$$

sein muss.

Da wir nun aber wissen, dass für diesen umkehrbaren Process

$$\frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

oder

$$\frac{Q}{T_1} + \frac{Q_2}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0$$

so folgt

$$f(T_1) = - \frac{1}{T_1}$$

$$T(T_1 \; T_2) = \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2},$$

und es ist also

a) der Aequivalenzwerth A der Verwandlung von Arbeit in die Wärmemenge Q von der Temperatur T oder umgekehrt

$$A = \mp \frac{Q}{T}$$

b) der Aequivalenzwerth B der Verwandlung der Wärmemenge Q_1 von der Temperatur T_1 in solche von der Temperatur T_2

$$B = Q_1 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right).$$

Bei irgend einem geschlossenen oder ungeschlossenen Process hat man also nur die entsprechenden Aequivalenzwerthe algebraisch zu addiren.

ZEUNER bezeichnet die Grösse $\frac{Q}{T}$ als das Wärmegewicht der Wärmemenge Q von der Temperatur T.

Zugleich sieht man, dass bei irgend einem beliebigen Process die Summe aller Aequivalenzwerthe wohl positiv oder Null, aber niemals negativ sein kann. Denn würde sie negativ sein, so würde das heissen, dass nach Compensirung aller übrigen Verwandlungen nur übrig bleibt entweder

1) eine Verwandlung von Wärme niederer Temperatur in höhere ohne Compensation — was nach dem vorangestellten CLAUSIUS'schen Grundsatz unmöglich ist, oder

2) eine Verwandlung von Wärme in Arbeit, ohne Compensation. Diese aber kann man zurückführen, indem man die Arbeit wieder durch einen CARNOT-schen Kreisprocess in Wärme verwandelt, auf eine Verwandlung von Wärme von niederer Temperatur in solche von höherer Temperatur — was unmöglich ist.

Daraus folgt also, dass bei jedem beliebigen geschlossenen Process

$$\int \frac{\partial Q}{T} \leqq 0$$

sein muss, derselbe Satz, den wir schon oben bewiesen haben.

D. Erläuterungen zum zweiten Hauptsatz.

17) Der zweite Hauptsatz ist in Bezug auf seine Richtigkeit sowohl, wie in Bezug auf seine Bedeutung vielfachen Discussionen unterworfen worden.

Es ist zunächst die Frage aufgeworfen worden, ob der zweite Hauptsatz etwas von dem ersten wesentlich verschiedenes sei, oder ob er in dem Satz von der Erhaltung der Energie mit enthalten sei.

Die letztere Ansicht, die zuerst sogar von hervorragenden Physikern bejaht wurde, ist zu verneinen. Am einfachsten ist die Unrichtigkeit dieser Anschauung in folgender Weise klar zu machen.

Nach dem ersten Hauptsatz kann und muss irgend eine maschinelle Vorrichtung genau ebenso viel Energie in irgend einer Form abgeben, wie man in sie in irgend einer anderen Form hineingegeben hat. Sie kann nicht mehr leisten, bei Berechnung aller Energieformen aber auch nicht weniger.

Eine solche Maschinerie könnte also ohne Zufuhr von Arbeit und ohne den ersten Hauptsatz zu verletzen, eine Anzahl Calorien von 0° auf die Temperatur 100° bringen. Denn die Energie der Wärme hängt allein ab von der Zahl der Calorien, gar nicht von der Temperatur derselben. Die Maschine könnte also fortwährend die Temperatur von gewissen Körpern erniedrigen und die Temperatur von anderen Körpern erhöhen, ohne dass man ihr andere Energie zuzuführen brauchte, als höchstens um die Reibungsverluste zu überwinden.

Dass dieses, was nach dem ersten Hauptsatz möglich erscheint, thatsächlich unmöglich ist, sagt der zweite Hauptsatz aus. Man kann eine solche Maschine, welche nur Wärme hebt, ohne Zufuhr von Arbeit, ein *Perpetum mobile* zweiter Art nennen. Dann beruht also der erste Hauptsatz auf der Unmöglichkeit eines *Perpetum mobile* erster Art, der zweite auf der Unmöglichkeit eines *Perpetum mobile* zweiter Art.

Nach dem Satz von der Erhaltung der Energie allein wäre es vollkommen möglich, bei einem See die eine Hälfte des Wassers zum Gefrieren zu bringen und die andere Hälfte des Wassers in der Temperatur zu erhöhen, ohne dass man dabei principiell Arbeit leisten brauchte. Bei diesem Vorgang ist die calorische Energie der einen Hälfte zum Theil in die andere Hälfte in gleichem Betrage gebracht worden, der Vorgang genügt also dem Satz von der Erhaltung der Energie. Ein solcher Process wäre immer auch praktisch auszuführen, da man eine mit Gasen oder Dämpfen arbeitende Maschine aufstellen könnte, welche ohne Arbeit aus dem kälteren Wasser ihre Energie in Form von Wärme entnimmt, und sie an das wärmere Wasser abgiebt.

18) Eine weitere Frage ist die, ob der Grundsatz, der zum zweiten Hauptsatz führt, auch ganz allgemein richtig ist, oder ob es Processe giebt, die diesem Grundsatz widersprechen. Diese Frage ist viel discutirt worden. Einige Ein-

wendungen von HIRN und Anderen hat CLAUSIUS[1]) leicht widerlegen können. Schwieriger war schon die Frage, ob es nicht möglich sei, vermittelst Concentration von Wärmestrahlen eine Temperatur zu erzeugen, die höher ist, als die Temperatur der Quelle, von der die Strahlen ausgegangen sind. Eine solche Möglichkeit ist z. B. von RANKINE[2]) behauptet worden. CLAUSIUS hat zu dem Zweck eine ausführliche Untersuchung der Concentration von Wärme- und Lichtstrahlen ausgeführt[3]), welche ihn zu dem Schluss führte, dass das Strahlungsvermögen eines Körpers nicht blos von der Natur seiner Oberfläche und Substanz und von seiner Temperatur, sondern auch von der Natur des umgebenden Mediums abhängen müsse. Es müsse nämlich dem Quadrat des Brechungsindex dieses Mediums proportional sein. Nur in diesem Falle ist der zweite Hauptsatz auch bei der Wärmestrahlung, soweit sie sich auf die Concentration von Strahlen bezieht, gültig. Dieser Schluss von CLAUSIUS ist von QUINTUS ICILIUS experimentell als richtig bewiesen worden. Doch erfordert er jedenfalls noch genauere Prüfung[4]). (S. Wärmestrahlung oben pag. 175).

19) Ein anderer Einwand gegen den zweiten Hauptsatz, der sich auch auf die Wärmestrahlung bezieht, ist von EDDY[1]) und BARTOLI[2]) erhoben worden. EDDY erdachte eine Combination, bei der vermittelst Wärmestrahlung die Temperatur eines wärmeren Körpers auf Kosten der Wärme eines kälteren Körpers erhöht wird. Dieser Einwand wird hinfällig, sobald man die mechanischen Druckkräfte mit in Betracht zieht, die bei der Strahlung, d. h. bei der Bewegung des Aethers auftreten und deren Existenz und Grösse zuerst MAXWELL berechnet hat. In der That hat BOLTZMANN[3]) gezeigt, dass der Einwand gegen den zweiten Hauptsatz dadurch gehoben wird, und er hat sogar durch diese Betrachtung das STEFAN'sche Strahlungsgesetz ableiten können (s. Wärmestrahlung oben pag. 247).

20) Auf Grund der Diffusionserscheinungen hat TOLVER PRESTON[4]) Einwände gegen den zweiten Hauptsatz erhoben, die aber von CLAUSIUS[5]) widerlegt wurden.

In jüngster Zeit ist ein Einwand gegen den zweiten Hauptsatz von BURTON[1]) erhoben worden, welcher glaubt, dass bei der Lösung eines Krystalls in der von ihm erdachten Weise Wärme von selbst vom kälteren zum wärmeren Körper übergeführt wird. Der Einwand, der auf einem etwas complicirten Vorgang beruht, ist noch nicht erledigt, bietet aber wohl keine ernste Schwierigkeit.

---

[1]) CLAUSIUS, mech. Wärmetheorie, Bd. I, pag. 354 f.

[2]) RANKINE, Phil. mag. (4) 4, pag. 358. 1852.

[3]) CLAUSIUS, l. c., pag. 314; s. auch CELLERIER, Mém. de la Soc. Genève. Supplem. 1890 (5) 15 pp.

[4]) S. auch E. WIEDEMANN, WIED. Ann. 39, pag. 495. 1885.

[5]) EDDY, Sc. Proc. of the Ohio. Mech. Ist., pag. 105. 1882; s. das Referat von BOLTZMANN, Beibl. 7, pag. 251. 1883; WIED. Ann. 22, pag. 31. 1884.

[6]) BARTOLI, Sopra i movimenti prodotti dalla luce e dal calore. Florenz bei le Monnier 1876; N. Cim. (3) 15, pag. 193. 1894.

[7]) BOLTZMANN, WIED. Ann. 22, pag. 291. 1884.

[8]) TOLVER PRESTON, Nature 17, pag. 31. 1877; 203. 1878, Phil. mag. (5) 6, pag. 400. 1878; s. auch AITKEN, Nature 17, pag. 260. 1878.

[9]) CLAUSIUS, WIED. Ann. 4, pag. 341. 1878; s. auch BOLTZMANN, Wien. Ber. 78, 10. Oct. 1878.

[10]) BURTON, Phil. mag. (5) 28, pag. 185. 1889.

21) Grössere Bedeutung hat ein Einwand, welchen TAIT[1]) nach MAXWELL aus der kinetischen Gastheorie entnommen hat. Danach solle es möglich sein, aus den durcheinander fliegenden Molekülen eines Gases, die alle mögliche Geschwindigkeiten haben, nur die wärmeren durch eine Scheidewand — ohne Arbeit — zu lassen, die kälteren aber zurückzubehalten, so dass man ohne Arbeit den einen Theil des Gases auf Kosten der Wärme des anderen in seiner Temperatur erhöhen, den anderen Theil aber abkühlen könnte. Ein solcher Vorgang ist denkbar, und die Entgegnung von CLAUSIUS ist nicht ganz befriedigend. Allgemein ist dagegen einzuwenden, dass der zweite Hauptsatz nicht auf einzelne Moleküle anzuwenden ist, sondern nur auf grössere Gruppen von Molekülen. Er giebt in dieser Beziehung nur einen statistischen Mittelwerth der Erscheinungen, er zeigt, was in einer grossen Zahl von Molekülen, deren Bewegung sich selbst regulirt, durchschnittlich geschieht, dass dann eben im Durchschnitt die Wärme nur von dem wärmeren zum kälteren Körper übergeht. Auf zwei einzelne Moleküle angewendet, würde der Satz bei jedem nicht centralen Stoss falsch sein können. Eine andere Ausdrucksweise dieser Bemerkung ist die, dass man sagt, man könne bei einzelnen Molekülen überhaupt nicht von Temperatur sprechen. Die Temperatur ist erst bestimmt in einem Complex von sehr vielen Molekülen als das Mittel ihrer lebendigen Kräfte. In diesem Sinne hat BOLTZMANN[2]) auch Beziehungen zwischen dem zweiten Hauptsatz und der Wahrscheinlichkeitsrechnung gefunden. Er untersuchte nämlich, zunächst für eine grosse Reihe von Molekülen, die ähnliche Eigenschaften haben, wie sie in der Gastheorie angenommen werden, den wahrscheinlichsten Zustand derselben, wenn die lebendige Kraft gegeben ist, und findet, dass dieser wahrscheinlichste Zustand durch eine Function gegeben ist, die der Entropie entspricht. Positive Verwandlungen sind danach solche, welche einen wahrscheinlicheren Zustand des Körpers hervorbringen. So ist es z. B. bei zwei verschiedenen Gasen, die zusammengebracht werden, wahrscheinlicher, dass in einem Raumtheil Moleküle beider Arten vorhanden sind, als nur von einer Art, daher ist die Diffusion eine positive Verwandlung[3]).

Andererseits ist aus dem obigen Einwand von TAIT doch zu ersehen, dass die durch den zweiten Hauptsatz ausgedrückte Eigenschaft der Körper, dass Energie in der Wärmeform nicht vollständig wieder in andere Energieformen, die unbeschränkt verwandelbar sind, übergeführt werden kann, nur darauf beruht, dass wir auf die einzelnen Moleküle nicht einwirken können. In diesem Sinne äussert auch HELMHOLTZ[4]) Bedenken gegen die allgemeine Gültigkeit des zweiten Hauptsatzes, indem er sagt, dass nur für unsere, dem Molekularbau gegenüber verhältnissmässig groben Hilfsmittel bloss die geordnete Bewegung wieder in andere Arbeitsformen frei verwandelbar ist, dass es aber eine offene Frage ist, ob eine solche Verwandlung (von Wärmeenergie) auch den feinen Structuren der lebenden Gewebe gegenüber unmöglich sei. Er lässt also die Möglichkeit offen, dass in der lebenden Natur der zweite Hauptsatz nicht immer erfüllt sei[5]).

22. Was die mathematische Formulirung des zweiten Hauptsatzes betrifft, so besteht zunächst einige Unsicherheit über den Begriff der Temperatur und insbesondere der absoluten Temperatur, die in die Gleichung

$$\int \frac{\delta Q}{T} \leqq 0.$$

[1]) TAIT, Lectures II ed. pag. 119; s. CLAUSIUS, WIED. Ann. 2, pag. 130. 1877.

[2]) BOLTZMANN, Wien. Ber. (2) 76, pag. 1. 1877.

[3]) BOLTZMANN. Wien. Ber. 78, Oct. 1878.

[4]) HELMHOLTZ, Ges. Abh. II, pag. 972. 1882.

[5]) S. auch FARKAS, Beibl. 13, pag. 796. 1890.

eingeht. Die Temperaturen sind zunächst nach dem Quecksilberthermometer oder Luftthermometer gemessen. Welche Beziehung zwischen diesen so gemessenen Temperaturen und den absoluten Temperaturen besteht, ist von vornherein unbekannt. Es ist aber unerheblich, welche specielle Vorstellungen man sich über die mechanische Bedeutung der Temperatur bildet, so lange man nur an dem Grundsatz der Thermometrie festhält, dass zwei Körper gleiche Temperaturen besitzen, wenn zwischen ihnen kein Wärmeaustausch stattfindet[1]). Denn in diesem Falle ist die absolute Temperatur T eine für alle Körper gleiche Function der mit irgend einer thermometrischen Substanz gemessenen Temperatur t. Da die Definition der absoluten Temperatur durch Gase eine vielleicht unzulässige Extrapolation, über das beobachtete Intervall weit hinaus, involvirt (die elektrischen Widerstandsverhältnisse führen zwar auf denselben Werth des absoluten Nullpunkts[2]), so ist die einzig mögliche Definition umgekehrt diejenige, welche sich aus der Zugrundelegung des zweiten Hauptsatzes ergiebt. So wurde sie zuerst von THOMSON[3]) (1849) definirt. Danach verhalten sich die absoluten Temperaturen zweier Körper wie die Wärmemengen, die ein Hilfskörper, der einen einfachen, umkehrbaren CARNOT'schen Kreisprocess zwischen ihnen durchmacht, aufnimmt, resp. abgiebt. Aus

$$\frac{Q_1}{T_1} = \frac{Q_2}{T_2}$$

folgt als Definition

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2}.$$

Zur wirklichen Herstellung eines absoluten Thermometers ist diese Definition bisher noch nicht geeignet, da umkehrbare Kreisprocesse sich nicht herstellen lassen[4]).

23) Ein weiterer vielfach umstrittener Punkt ist die Einführung der reversiblen und irreversiblen Processe. Gegen die umkehrbaren Processe ist häufig der Einwand gemacht worden, dass sie überhaupt nicht streng realisirbar seien, und dass daher alles, was aus ihnen geschlossen wurde, ungenau sei. Dagegen ist zu betonen, dass es auf die Ausführbarkeit der umkehrbaren Processe in der mechanischen Wärmetheorie gar nicht ankommt. Sie sind zugegebenermaassen sämmtlich rein ideale, also in Wirklichkeit unausführbare Processe; aber ihre Bedeutung in der mechanischen Wärmetheorie liegt gar nicht in ihrer wirklichen Ausführbarkeit, sondern darin, dass sie die thatsächlich bestehenden Beziehungen zwischen den thermischen und mechanischen Eigenschaften abzuleiten gestatten[5]). Diese Beziehungen sind unabhängig von den wirklichen Processen, die man mit den Körpern ausführt. Sie existiren auch bei

---

[1]) Anders PICTET, Arch. de Gen. (3) 2, pag. 10, 460. 1879.

[2]) DEWAR und FLEMING, Phil. mag. (5) 34, pag. 326. 1892; Phys. Revue 2, pag. 534. 1892.

[3]) W. THOMSON (Lord KELVIN), Scient. papers 3, pag. 1.

[4]) Weiteres darüber s. CANTONI, Rend. Lomb. (2) 10, fasc. 19, pag. 1. 1878; GRASSI ibidem (5) 8, fasc. 14, pag. 1. 1878; LIPPMANN, Compt. rend. 95, pag. 1058. 1882; Journ. de phys. (2) 3, pag. 53, 277. 1884; WEINSTEIN, Dissert. Berlin 1881; BUDDE, WIED. Ann. 45, pag. 75. 1891; BOLTZMANN, WIED. Ann. 53, pag. 348. 1894.

[5]) Man kann solche Beziehungen, reciproke Beziehungen, auch aus anderen Grundannahmen ableiten, die aber, soweit sie richtig sind, doch mit denen der Thermodynamik zusammenfallen müssen. Siehe z. B. BRAUN, WIED. Ann. 33, pag. 337. 1888; GOUY, Compt. rend. 108, pag. 343, 507, 794. 1889; Journ. de phys. (2) 8, pag. 503. 1889; DUHEM, Ann. école normale 9, pag. 375. 1892; LE CHATELIER, Ann. chim. phys. (6) 27, pag. 566. 1890.

nicht umkehrbaren Processen, aber der erste Hauptsatz, der auf solche Processe allein anwendbar ist, gestattet ihre Ableitung nicht. So folgert man aus der Gleichung $\frac{\delta Q}{T} = dS$ für ein ideales Gas ohne Weiteres, dass die innere Energie des Gases unabhängig vom Volumen ist, $\frac{dU}{dv} = 0$. Und diese Beziehung gilt nun ganz allgemein, welchen Process man auch mit einem idealen Gase ausführen möge; sie gilt auch für nicht umkehrbare Processe, bei denen $\delta Q < TdS$ ist. Daher kommt es nur darauf an, ob man umkehrbare Processe ersinnen kann, um die Eigenschaften der Systeme abzuleiten. Ja es ist schliesslich nicht einmal nöthig, solche umkehrbare Processe zu ersinnen. Selbst wenn man keinen umkehrbaren Weg ausfindig machen kann, giebt die Gleichung $\delta Q = TdS$ die nothwendigen Beziehungen der Eigenschaften des Systems resp. des Gleichgewichts des Systems. Anordnungen, welche umkehrbare Processe liefern, sind oben bereits für einfache Fälle angegeben. Für Processe, bei denen eine Mischung von Stoffen verschiedener Art vorkommt, erweisst sich als zweckmässig die Einführung halbdurchlässiger Wände[1]), mit denen man die Mischung nach Belieben vornehmen und Wärme- und Arbeitszufuhr berechnen kann. Es ist aber die specielle Ausbildung solcher Vorrichtungen für umkehrbare Processe nicht nöthig.

Die irreversiblen Processe sind die in der Natur wirklich vorkommenden. Sie unterscheiden sich in den einfachsten Fällen dadurch von den reversiblen, dass die zugeführten Wärmemengen, resp. die geleisteten Arbeiten in ihnen andere Werthe haben, als bei den reversiblen. Die irreversiblen Processe führen häufig von selbst ebenfalls zu einem Gleichgewichtszustand, der dann dem Gesetze der reversiblen Processe unterliegt, oder sie führen zu keinem Gleichgewichtszustand. Damit fallen sie dann ganz aus der Betrachtung der bisherigen Thermodynamik heraus. Denn diese betrachtet nur Gleichgewichtszustände der Systeme. Die Bewegung der Systeme, also diejenigen Processe, in welchen die Zeit eine wesentliche Rolle spielt, sind heute noch nicht thermodynamisch zu behandeln[2]).

24) Das Clausius'sche Princip war ursprünglich nur für direkte Wärme- und Arbeitsvorgänge ausgesprochen und führte dabei zu dem Satze (s. w. u.), dass die Entropie jedes Systems wachse oder höchstens gleich bleibe. Man kann diesen Satz — zunächst hypothetisch — erweitern auf alle Processe, bei denen auch andere als reine Wärmevorgänge und Arbeitsprocesse auftreten, also zunächst auf die Diffusion, Dissociation, thermoelektrische, chemische Processe. Dann wird aus dem Clausius'schen Princip das Princip der Vermehrung der Entropie als Grundgesetz sämmtlicher Erscheinungen. In diesem Sinne ist es zuerst von Gibbs, dann hauptsächlich von Planck vielfach benutzt worden.

---

[1]) van t'Hoff, Ostw. Zeitschr. 1, pag. 479. 1887.

[2]) Ueber umkehrbare und nicht umkehrbare Processe s. a. folgende Arbeiten, deren Ausgangspunkte zum Theil irrthümlich sind. Gross, Wied. Ann. 46, pag. 339, 517. 1892; 48, pag. 12, 773; Planck, Wied. Ann. 46, pag. 162. 1892; C. Neumann, Ber. sächs. Ak. 1891, pag. 75; Planck, Ostw. Zeitschr. 8, pag. 647. 1891; Becker, Journ. (3) 31, pag. 115, 120. 1881; Lucas, Compt. rend. 103, pag. 1180. 1886; 104, pag. 49, 519. 1887; Wald, Ostw. Zeitschr. 1, pag. 408. 1887; 2, pag. 513. 1888; le Chatelier, Bull. Soc. Chim. 46, pag. 737. 1881; Parker, Phil. mag. (5) 25, pag. 512. 1888; Mac Gregor, Trans. Nov. Scot. Inst. of Nat. Soc. 7, pag. 227. 1889; Beibl. 14, pag. 165. 1890.

E. Satz von dem Wachsen der Entropie.

25) Die nicht umkehrbaren Processe können sehr mannigfaltiger Natur sein. Wir haben schon die beiden Hauptfälle besprochen, 1) dass die Körper, zwischen denen Wärmeübergänge stattfinden, endliche Temperaturdifferenzen haben, und 2) dass die Körper, an und von denen mechanische Arbeit geleistet wird, nich tim Gleichgewicht stehen. Fälle allgemeinerer Art sind die Diffusionserscheinungen, die Auflösung von Salzen in Wasser, die nicht ohne Weiteres rückgängig gemacht werden kann, die chemische Verbindung verschiedener Stoffe, die Reibung und Wärmeleitung der Körper (welche allerdings schon in den obigen Fällen 1 und 2 enthalten sind). Für solche nicht umkehrbare Processe hat der Begriff der Entropie von vornherein keine Bedeutung, denn es ist dieser Begrift nur abgeleitet aus dem Verhalten des Systems bei umkehrbaren Processen. Da aber andererseits die Entropie eine dem Körpersystem eigenthümliche Function ist, die sich, wie das Volumen, wie die Energie durch die unabhängigen Variablen, von denen das System abhängt, darstellen lässt, so entsteht die Frage, wie ändert sich die Entropie eines Systems, wenn das System auf einem nicht umkehrbaren Wege aus einem Anfangszustand in einen Endzustand übergeführt wird. Diese Frage lässt sich allgemein dann beantworten, wenn ausser dem nicht umkehrbaren (wirklichen) Weg der Ueberführung auch ein umkehrbarer Weg vorhanden oder auch nur denkbar ist, auf dem das System von dem Zustand 1 in 2, oder von 2 in 1 übergeführt werden kann.

26) Es sei nun ein System vorhanden, das auf einem nicht umkehrbaren Weg von dem Zustand 1 in den Zustand 2 übergeführt, und das ausserdem beliebige umkehrbare Aenderungen (von 2 nach 3, von 3 nach 4 etc.) machen könne. Das System soll nach aussen hin völlig abgeschlossen sein, d. h. es soll die Energie des Systems absolut constant bleiben. Alle Wärmereservoire, die Wärme aufnehmen oder abgeben, ziehen wir also in unser System ein. Wir wollen nun annehmen, dass ein umkehrbarer Weg von 1 nach 2 (oder umgekehrt) auch denkbar sei und wollen das System der Reihe nach folgende Processe ausführen lassen, wobei *Irr* bedeuten soll ein nicht umkehrbarer (irreversibler) Process, und *Rev* ein reversibler Process

Irr 1 — 2, *Rev* 2 — 3, *Rev* 3 — 4, *Rev* 4 — 5 . . ., *Rev* $(n-1)-n$
Rev $[n-(n-1)]$ . . . ., *Rev* 5 — 4, *Rev* 4 — 3, *Rev* 3 — 2, *Rev* 2 — 1.

Wenden wir auf diese Reihe von Processen den zweiten Hauptsatz an, so ergiebt sich, da sich die umkehrbaren Processe von 2 bis n auf dem Rückweg gerade compensiren, einfach

$$\int_{irr}^{1,2} \frac{\delta Q_{irr}}{T} + \int_{rev}^{2,1} \frac{\delta Q_{rev}}{T} < 0.$$

Nun ist aber

$$\int_{2}^{1} \frac{\delta Q_{rev}}{T} = S_1 - S_2,$$

also

$$\int_{irr}^{1,2} \frac{\delta Q_{irr}}{T} < S_2 - S_1.$$

Da nun der Voraussetzung nach die Energie des Systems stets unverändert bleiben soll, so ist

$$\int_{irr}^{1}\frac{\delta Q_{irr}}{T}=0,$$

da eben keinerlei Wärme dem System zugeführt werden soll. Daraus folgt, dass

$$S_2 > S_1,$$

Die d. h. die Entropie des Systems ist am Schluss des umkehrbaren Processes grösser als am Anfang.

Wir haben daher den Satz: In einem System, in welchem die Energie constant und unverändert bleibt, kann die Entropie bei jedem Process nur wachsen. Im speciellen Fall der blos umkehrbaren Processe bleibt sie constant, bei nicht umkehrbaren wird sie grösser; aber abnehmen kann sie nicht.

Es ist festzuhalten, dass dieser Satz nur dann gilt, wenn die Energie des Systems absolut constant während des Processes bleibt. Wenn dem System Wärme zugeführt oder entzogen wird, wenn es Arbeit aufnimmt oder abgiebt, so dass sein Energieinhalt am Schluss ein ganz anderer ist als am Anfang, so ist es durchaus nicht nothwendig, dass die Entropie nur zugenommen haben muss.

27) Falls das System nicht ein in sich abgeschlossenes ist, so gilt immer noch für einen nicht umkehrbaren Process von 1 bis 2 die Ungleichung

$$\int_{irr}^{1}\frac{\delta Q_{irr}}{T} < S_2 - S_1.$$

Aber es ist hier nicht $\delta Q_{irr} = 0$. Der wichtigste Fall ist nun bei solchen nicht adiabatischen Processen der, dass die Temperatur constant bleibt, dass die Processe also isotherme sind. Dann wird die Ungleichung

$$\frac{Q_{irr}}{T} < S_2 - S_1.$$

Nun ist nach dem ersten Hauptsatz

$$Q_{irr} = U_2 - U_1 + W,$$

wo U_2, U_1 die Werthe der inneren Energie des Systems im Zustand 2 und 1 und W die geleistete äussere Arbeit ist. Daraus folgt dann

$$U_2 - U_1 - T\,(S_2 - S_1) + W < 0.$$

Die Grösse $U - TS$ ist, ebenso wie U und S, eine nur von dem augenblicklichen Zustand des Systems abhängige Function der Variablen. Dieselbe ist von HELMHOLTZ[1]) mit $\mathfrak{F}$ bezeichnet und die freie Energie des Systems genannt worden. Wir haben danach

$$\mathfrak{F}_2 - \mathfrak{F}_1 + W < 0.$$

W ist die von dem System nach aussen abgegebene geleistete Arbeit. Wir finden also: Ist bei einem isothermen Process die nach aussen abgegebene Arbeit positiv, so ist $\mathfrak{F}_2 - \mathfrak{F}_1 < -W$, also $\mathfrak{F}_1 < \mathfrak{F}_2$, d. h. die freie Energie nimmt dabei ab. Ist umgekehrt W negativ, d. h. wird dem System von aussen Energie in der Form von Arbeit zugeführt, so ist $\mathfrak{F}_2 - \mathfrak{F}_1 < W$. Dabei kann also die freie Energie zu- oder abnehmen. Wenn das System sich von selbst verändern soll, also ohne Zufuhr positiver Arbeit von aussen, so tritt immer der erste Fall ein, d. h. es ist dann immer $\mathfrak{F}_1 < \mathfrak{F}_2$, die freie Energie kann nur abnehmen.

---

[1]) HELMHOLTZ, Wiss. Abh. II, pag. 972. 1882.

28) Für den häufig vorkommenden Fall, dass die äusseren Kräfte, gegen welche die Arbeit geleistet wird, ein Potential haben, wird der eben entwickelte Ausdruck noch einfacher. Ist V das Potential der Kräfte, welche von aussen auf das System wirken, so ist die Arbeit dA, welche diese Kräfte an dem System bei einer unendlich kleinen Verschiebung leisten $= -dV$, unnd es ist umgekehrt die Arbeit dW, welche das System gegen diese Kräfte leistet $= dV$. Mithin ist die Arbeit W beim Uebergang von 1 zu 2

$$W = V_2 - V_1$$

und unsere Gleichung wird

$$U_2 - U_1 - T(S_1 - S_2) + V_2 - V_1 \leqq 0.$$

Setzen wir also den Ausdruck

$$U - TS + V = \Psi,$$

so haben wir für einen isothermen Process

$$\Psi_2 - \Psi_1 \leqq 0.$$

Die Grösse Ψ kann man nach dem Vorgang von DUHEM[1]) das thermodynamische Potential des Systems bei dem gegebenen Kräftepotential V nennen, und wir haben also den Satz:

Bei jedem isothermen Process, den ein System unter der Einwirkung eines gegebenen Kräftepotentials V ausführt, kann das thermodynamische Potential Ψ des Systems nur abnehmen.

29) Ein specieller, aber der am häufigsten vorkommende Fall ist der, dass die Kräfte, gegen die die Arbeit geleistet wird, nur in einem Drucke p bestehen, der in allen Theilen des Systems derselbe ist, und dass die Arbeit nur in der Vergrösserung des Volumens des Systems gegen diesen Druck besteht. Dann ist

$$W = p(v_2 - v_2)$$

und unsere Gleichung wird

$$U_2 - U_1 - T(S_2 - S_1) + p(v_2 - v_1) \leqq 0.$$

Setzen wir hier die Grösse

$$U - TS + pv = \Phi,$$

so ergiebt sich

$$\Phi_2 - \Phi_1 \leqq 0.$$

Diese Grösse Φ wird speciell das thermodynamische Potential (ohne weiteren Zusatz) genannt. Es ist diejenige Grösse, die bei allen isothermen Processen, bei denen auf das System ein überall gleicher Druck wirkt, die wesentliche Rolle spielt. Natürlich ist das System in diesem Falle von einer beliebigen Zahl variabler Grössen (ausser Druck und Temperatur) abhängig gedacht. Wir haben also folgenden Satz:

Bei jedem isothermen Process kann das thermodynamische Potential eines Systems, welches unter einem überall gleichen und constanten Druck steht, nur abnehmen, niemals zunehmen[2]).

30) Diese verschiedenen Formen des zweiten Hauptsatzes geben nun charakteristische Merkmale für das Gleichgewicht und die Bewegung von Systemen.

Da nämlich bei jedem abgeschlossenen System, für welches $U = const$ ist, die einzig möglichen Processe darin bestehen, dass S wächst oder constant

---

[1]) DUHEM, le potentiel thermodynamique Paris 1886.

[2]) GIBBS (l. c., pag. 104, deutsche Ausgabe) hat ausser den Functionen F und Φ, die er als ψ und ζ bezeichnet, noch die Function

$$\chi = U + pv$$

mit ähnlichen Eigenschaften eingeführt, die bei isobaren Processen eine Rolle spielt.

bleibt, so ist jede mögliche Veränderung eines solchen Systems dadurch bestimmt, dass

$$\delta S \geqq 0$$

ist, worin das Variationszeichen δ sich auf jede denkbare Veränderung der unabhängigen Variablen oder auf jede virtuelle Veränderung der überhaupt eingeführten Variablen bezieht. Eine Veränderung, für welche

$$\delta S < 0$$

würde, ist also unmöglich.

Eine Veränderung, für welche

$$\delta S > 0$$

ist, ist vollständig möglich, aber sie ist nicht umkehrbar, d. h. das System muss dann in einer Richtung weiter sich verändern, es kann nicht in Ruhe bleiben.

Endlich sind Veränderungen, für welche

$$\delta S = 0$$

ist, möglich und umkehrbar, d. h. das System kann sowohl in der einen, wie in der anderen Richtung solche Veränderungen durchmachen, also hat es gar keine Veranlassung, wenn nicht äussere Umstände auf es einwirken, diese Veränderungen auszuführen. Daraus folgt, dass ein abgeschlossenes System, bei welchem für alle möglichen (virtuellen) Veränderungen

$$\delta S = 0$$

ist, im vollständigen Gleichgewicht ist. Ob dieses Gleichgewicht stabil, labil, oder indifferent ist, hängt von den zweiten Variationen ab, es tritt nämlich der erste, zweite oder dritte Fall ein, je nachdem

$$\delta^2 S < 0, \qquad \delta^2 S > 0, \qquad \delta^2 S = 0$$

ist.

31) Ganz in derselben Weise kann man auch bei Systemen, die nicht von äusseren Einflüssen abgeschlossen sind, sondern die isotherme Veränderungen erleiden können, aus den möglichen Veränderungen des thermodynamischen Potentials oder der freien Energie auf die Richtung der eintretenden Processe, resp. auf das Eintreten des Gleichgewichts schliessen. Man hat nämlich

1) Isotherme Processe, bei denen das Volumen des Systems unverändert bleibt:

a) Processe, bei denen die freie Energie zunehmen würde, bei denen also

$$\delta \mathfrak{F} > 0$$

wäre, sind unmöglich,

b) Processe, bei denen die freie Energie abnehmen würde, also

$$\delta \mathfrak{F} < 0$$

ware, sind möglich, aber nicht umkehrbar.

c) Gleichgewicht tritt dann ein, wenn die freie Energie sich bei allen möglichen Aenderungen der Variablen nicht ändert.

$$\delta \mathfrak{F} = 0.$$

2) Isotherme Processe, bei denen der Druck des Systems überall gleich und constant ist,

a) Processe, bei denen das thermodynamische Potential zunehmen würde, bei denen also

$$\delta \Phi > 0,$$

sind unmöglich.

b) Processe, bei denen das thermodynamische Potential abnimmt, bei denen also

$$\delta \Phi < 0$$

ist, sind möglich, aber nicht umkehrbar.

c) Gleichgewicht eines solchen Systemes findet dann statt, wenn das thermodynamische Potential bei allen virtuellen Veränderungen der Variablen sich nicht ändert, wenn also

$$\delta\Phi = 0$$

ist. In jedem Falle entspricht also dem Gleichgewicht eines Systemes ein Maximum- oder Minimumwerth der Entropie S, oder der freien Energie $\mathfrak{F}$, oder des thermodynamischen Potentials Φ.

Jede der drei Grössen kann verschiedene Maxima und Minima haben, diese entsprechen verschiedenen Gleichgewichtszuständen. Das grösste, resp. kleinste dieser Maxima oder Minima entspricht dem stabilsten Gewichtszustand, die anderen mehr oder minder unstabilen.

Wenn von einem bestimmten Zustand des Systemes es eine Reihe von Veränderungen giebt, für welche $\delta\Phi > 0$, andere, für welche $\delta\Phi = 0$, wieder andere, für welche $\delta\Phi < 0$ ist, so macht das System, unter geeigneten Umständen, z. B. einem äusseren Anstoss (Auslösung), diejenigen Processe durch, welche zur Abnahme von Φ führen. Dasselbe gilt, wenn nicht Φ, sondern S oder $\mathfrak{F}$ in Frage kommen. Das System ist dann also nur für gewisse Veränderungen im Gleichgewicht, nicht im absoluten Gleichgewicht.

F. Methoden der Anwendung der thermodynamischen Gleichungen [1]).

1) Methode von Clausius.

32a) Aus den beiden Hauptsätzen ergeben sich, wenn man sie bloss auf umkehrbare Processe anwendet, zwei Gleichungen, aus denen man durch Elimination der Energie und Entropie zwei andere bilden kann, die sich für sehr viele Anwendungen recht bequem erweisen. Aus den beiden so erhaltenen Gleichungen lässt sich dann eine dritte combiniren, welche gleichzeitig auf dem ersten und zweiten Hauptsatz beruht, und welche die wichtigste Beziehung zwischen den auftretenden Eigenschaften des Systems bildet.

Diese Umformung der Gleichungen ist von Clausius [2]) nur für den Fall durchgeführt worden, dass der Zustand des Systemes bloss von zwei Variablen abhängt. Die äussere Arbeit, die dabei von dem Systeme geleistet wird, kann noch — unter dieser Beschränkung — gegen Kräfte beliebiger Art geleistet werden. Der hauptsächlich wichtige Fall ist aber der, dass die äussere Arbeit gegen einen überall constanten gleichmässigen Druck p geleistet wird, der auf dem System lastet und dem ein ebenso grosser Druck des Systemes das Gleichgewicht hält.

In diesem Falle führen wir als unabhängige Variable, von denen der Zustand des Systemes (also sein Volumen v, seine innere Energie U, seine Entropie S, ferner der Druck p und die Temperatur T) abhängen, zwei noch unbestimmte Grössen x und y ein. Die Gleichungen, welche die beiden Hauptsätze darstellen:

$$\delta Q = dU + p\,dv, \tag{1}$$
$$\delta Q = T\,dS, \tag{2}$$

werden dann, ausführlich geschrieben, folgende. Es seien M und N zwei (unbekannte) Functionen von x und y, die so gewählt seien, dass sich bei einer

---

[1]) S. auch A. v. Oettingen, Mém. de St. Petersburg (7) 32, pag. 1. 1885. — Duhem, Mém. école normale 8. 1891; Journ. de Math. (4) 8, pag. 269. 1892; 9, pag. 293. 1893. — Morera, Rend. Lincei 7, pag. 54. 1891.

[2]) Clausius, Mech. Wärmetheorie I, pag. 114.

Aenderung von x um dx (bei constantem y) die zugeführte Wärmemenge schreiben lässt,

$$\delta Q_y = M dx.$$

Ebenso sei

$$\delta Q_x = N dy,$$

wo der angehängte Index immer angeben soll, welche Grösse constant erhalten werden soll. Dann wird aus den Gleichungen 1 und 2

$$M dx + N dy = \frac{\partial U}{\partial x} dx + \frac{\partial U}{\partial y} dy + p \left(\frac{\partial v}{\partial x} dx + \frac{\partial v}{\partial y} dy \right)$$

$$M dx + N dy = T \frac{\partial S}{\partial x} dx + T \frac{\partial S}{\partial y} dy.$$

Da die Aenderungen dx und dy unabhängig von einander sein sollen, so folgen die Doppelgleichungen

$$M = \frac{\partial U}{\partial x} + p \frac{\partial v}{\partial x} = T \frac{\partial S}{\partial x}$$

$$N = \frac{\partial U}{\partial y} + p \frac{\partial v}{\partial y} = T \frac{\partial S}{\partial y}.$$

Aus diesen ergeben sich durch passende Differentiationen

$$\frac{\partial M}{\partial y} - \frac{\partial N}{\partial x} = \frac{\partial p}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial v}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial y} \tag{3}$$

$$\frac{\partial M}{\partial y} - \frac{\partial N}{\partial y} = \frac{1}{T} \left(M \frac{\partial T}{\partial y} - N \frac{\partial T}{\partial x} \right). \tag{4}$$

Aus diesen beiden ergiebt sich durch Gleichung, die oben erwähnte dritte, wichtigste Gleichung

$$M \frac{\partial T}{\partial y} - N \frac{\partial T}{\partial x} = T \left(\frac{\partial p}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial y} \right). \tag{5}$$

Indem man in diesen Gleichungen x und y passend, je nach den Umständen des Problems wählt, erhält man Beziehungen zwischen denjenigen Grössen, welche sich auf die thermischen Eigenschaften (M, N, T) und denjenigen, welche sich auf die mechanischen Eigenschaften des Systems (p, v) beziehen. Wird insbesondere als eine Variable, etwa y, die absolute Temperatur des Systems genommen, also

$$T = y$$

gesetzt, so hat N die Bedeutung der specifischen Wärme des Systems bei constantem x. Denn es ist

$$N = \frac{\delta Q_x}{dT}.$$

2) Methode von KIRCHHOFF.

32b) Eine andere Form der Anwendung der thermodynamischen Gleichungen hat KIRCHHOFF[1]) gelehrt. Da die Energie eines Systems (und ebenso die Entropie) nur von dem augenblicklichen Zustand des Systems abhängt und gar nicht von der Art und Weise, wie das System in diesen Zustand gelangt ist, so kann man Beziehungen zwischen verschiedenen Eigenschaften des Systems auch dadurch finden, dass man dasselbe einmal auf dem einen, dann auf einem zweiten Wege aus demselben Anfangszustand in denselben Endzustand übergehen lässt und beide Mal die Energiezunahme berechnet, die das System bei diesen Ueberführungen erfahren hat. Aus der Gleichsetzung dieser Energiezunahmen ergeben

[1]) KIRCHHOFF, Ges. Abh., pag. 454.

sich dann die gesuchten Beziehungen. Es ist also bei der Anwendung dieser Methode zunächst nöthig, bestimmte Ausdrücke für die Energie eines Systems als Function der unabhängigen Variablen zu gewinnen. Dies hat KIRCHHOFF unter der Annahme, dass der Zustand des Systems von 2 Variablen abhängt, in folgender Weise erreicht.

Aus den oben angeführten Doppelgleichungen

$$M = \frac{\partial U}{\partial x} + p\frac{\partial v}{\partial x} = T\frac{\partial S}{\partial x}$$
$$N = \frac{\partial U}{\partial y} + p\frac{\partial v}{\partial y} = T\frac{\partial S}{\partial y}$$

folgt, dass

$$\frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{M}{T}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{N}{T}\right)$$

oder, wenn man für M und N die Werthe aus den ersten Gleichungen einträgt und zugleich die Temperatur T als die eine unabhängige Variable y annimmt,

$$\frac{\partial U}{\partial x} + p\frac{\partial v}{\partial x} = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial T}\right),$$

welche nichts anders als die obige Gleichung (5) ist. Da nun

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right) = \frac{1}{T}\frac{\partial p}{\partial T} - \frac{p}{T^2}$$
$$\frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{p}{T}\right) = \frac{1}{T}\frac{\partial p}{\partial x}$$

ist, so folgt

$$\frac{\partial U}{\partial x} = T^2\left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{p}{T}\right)\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{p}{T}\right)\frac{\partial v}{\partial T}\right].$$

Integriren wir diese Gleichung von irgend einem Anfangswerthe von x, nämlich $x = x_0$, bis zu einem unbestimmten Werthe von x, so tritt eine von x unabhängige Grösse auf, die also nur Function der Temperatur ist, und die wir mit $\psi(T)$ bezeichnen wollen, und es ist

$$U = \psi(T) + T^2\int_{x_0}^{x}\left[\frac{d}{dT}\left(\frac{p}{T}\right)\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{1}{T}\right)\frac{\partial v}{\partial T}\right]dx.$$

Unter dem Integral ist T constant. Es ist $\psi(T)$ gleich dem Werth der Energie für $x = x_0$, also $= U_{x_0}$.

Nun ist aber stets, wie aus den nach 3 und 4 folgenden Gleichungen hervorgeht

$$\frac{\partial U}{\partial T} = N - p\frac{\partial v}{\partial T}$$

und es ist $N = C_x$, wo C_x die specifische Wärme des Systems bei constantem x ist. Speciell für $x = x_0$ möge die specifische Wärme mit C_0, Druck und Volumen des Systems mit p_0 und v_0 bezeichnet werden (die noch Functionen der Temperatur sind). Dann ist

$$\frac{\partial U_0}{\partial T} = C_0 - p_0\frac{\partial v_0}{\partial T},$$

also

$$U_0 = \psi(T) = \int_{T_0}^{T}\left(C_0 - p_0\frac{\partial v_0}{\partial T}\right)dT + H,$$

worin T_0 eine beliebige Temperatur ist und H der Werth der Energie für $T = T_0$ und $x = x_0$ ist.

Damit ist der Werth der Energie bis auf eine Constante bestimmt, nämlich

$$U = H + \int_{T_0}^{T} \left(C_0 - p_0 \frac{\partial v_0}{\partial T} \right) dT + T^2 \int_{x_0}^{x} \left[\frac{d}{dT} \left(\frac{p}{T} \right) \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{d}{\partial x} \left(\frac{p}{T} \right) \frac{\partial v}{\partial T} \right] dx.$$

33) Von diesen allgemeinen Gleichungen macht KIRCHHOFF die Anwendungen, dass er aus ihnen die Energie von Körpern in verschiedenen Aggregatzuständen berechnet.

I. Ideales Gas. Es sei die Gewichtseinheit eines idealen Gases gegeben, für welches die Gleichung gilt

$$pv = RT.$$

Setzen wir $x = v$, so ist

$$U = U_0 + T^2 \int_{v_0}^{v} \frac{d}{dT} \left(\frac{R}{v} \right) dv = U_0.$$

Die Energie der Gewichtseinheit eines Gases hängt also gar nicht vom Volumen ab, welches das Gas einnimmt, sondern nur von der Temperatur. Es ist also

$$U = H + \int_{T_0}^{T} \left(C_0 - p_0 \frac{\partial v_0}{\partial T} \right) dT.$$

Nun ist $\frac{\partial v_0}{\partial T} = 0$. Setzen wir die specifische Wärme des idealen Gases bei constantem Volumen $= \gamma$ und nehmen sie als unabhängig von der Temperatur an, bezeichnen wir ferner die auftretende Constante mit K, so wird

$$U = K + \gamma T.$$

II. Tropfbar flüssiges Wasser. Es sei die Gewichtseinheit flüssigen Wassers gegeben, die unter so hohem, übrigens variablem Drucke stehe, dass über ihr kein Wasserdampf sei. Wir nehmen den Druck p als unabhängige Variable x. Es muss also p stets $\geq P$ sein, wo P der Druck des gesättigten Wasserdampfs bei der vorhandenen Temperatur ist. Es ist dann C_0 gleich der specifischen Wärme des Wassers bei dem constantem Druck p_0. Da diese sich mit dem Druck sehr wenig ändert, so können wir $C_0 = C_p$ setzen. Es ist dann

$$U_0 = H + \int_{T_0}^{T} \left(C_0 - p_0 \frac{\partial v_0}{\partial T} \right) dT = \int_{T_0}^{T} C_p dT - p_0 (v_{oT} - v_{oo}) + H.$$

v_{oT} ist das Volumen des Wassers beim Druck p_0 und der Temperatur T
v_{oo} „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ „ T_0.

Ferner wird

$$U = H + \int_{T_0}^{T} C_p dT - p_0 (v_{oT} - v_{oo}) - \int_{p_0}^{p} \left(p \frac{\partial v}{\partial p} + T \frac{dv}{dT} \right) dp.$$

Da $\frac{dv}{dp}$, der negative Compressibilitätscoëfficient des Wassers, sehr klein und von p sehr wenig abhängig ist, da auch $\frac{dv}{dT}$, der thermische Ausdehnungscoëfficient, klein ist, so verschwindet die Bedeutung aller Glieder gegen die ersten beiden und es wird

$$U = H + \int_{T_0}^{T} C_p dT.$$

Die Constante H setzen wir für flüssiges Wasser gleich Null, indem wir die Energie, von der ja nur die Differenzen beobachtbar sind, für flüssiges Wasser bei der Temperatur T_0 gleich Null setzen. Dann bleibt

$$U_w = \int_{T_0}^{T} C_p \, dT.$$

III. Verdampfendes Wasser. Es sei wieder die Gewichtseinheit (1 Kilo) Wasser gegeben, von dem aber m Kilo in Form von Wasserdampf mit dem Druck P, der Rest von $1-m$ Kilo flüssig sei. Der äussere Druck sei stets gleich P. Dann ist für diesen Zustand, wenn wir $x = m$ setzen:

$$U_d = U_0 + T^2 \int_{m_0}^{m} \left[\frac{d}{dT}\left(\frac{P}{T}\right)\frac{dv}{dm} - \frac{d}{dm}\left(\frac{P}{T}\right)\frac{dv}{dT} \right] dm.$$

Nun ist P nur eine Function von T, ferner ist

$$v = ms + (1 - m)\sigma,$$

wenn s das specifische Volumen des gesättigten Wasserdampfes und σ das specifische Volumen des tropfbar flüssigen Wassers bedeutet. (Beide sind Functionen von T.) Daraus folgt

$$U_d = U_0 + T^2 \frac{d}{dT}\left(\frac{P}{T}\right)[m]_{m_0}^{m}$$

Nehmen wir für m_0 den Werth 0, so ist U_0 das früher bestimmte U_w und es wird

$$U_d = \int_{T_0}^{T} C_p \, dT + T^2 m(s - \sigma)\frac{d}{dT}\left(\frac{P}{T}\right).$$

IV. Wasserdampf im überhitzten Zustand. Es sei die ganze Menge Wasser verdampft und der Dampf sei überhitzt, durch Vergrösserung seines Volumens. Es sei f die Spannung des überhitzten Dampfes. f ist eine Function von T und x. Wir nehmen für x das Volumen des Systems und erhalten

$$U_h = U_0 + T^2 \int_{v_0}^{v} \left[\frac{d}{dT}\left(\frac{f}{T}\right) - \frac{d}{dv}\left(\frac{f}{T}\right)\frac{dv}{dT} \right] dv.$$

Da $\frac{dv}{dT} = 0$ ist bei dieser Wahl der unabhängigen Variablen, so wird

$$U_h = U_0 + T^2 \int_{v_0}^{v} \frac{d}{dT}\left(\frac{f}{T}\right) dv.$$

Wir nehmen als v_0 ein so grosses Volumen v an, dass der Wasserdampf dann dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetz gehorcht. Dann wird

$$U_0 = K + \gamma T$$

und

$$U_h = K + \gamma T - T^2 \int_{v}^{v} \frac{d}{dT}\left(\frac{f}{T}\right) dv.$$

Der Werth der Constante K ist aber kein willkürlicher mehr, da wir bei der Energie des flüssigen Wassers die Ausgangsconstante gleich Null gesetzt haben. Wir erhalten den Werth von K, wenn wir sowohl U_h wie das vorhergehende U_d für den Fall berechnen, dass das ganze Wasser gerade noch gesättigten Dampf

bildet, wenn wir also in U_h als untere Grenze $v = s$ nehmen und in U_d setzen $m = 1$. Dann ergiebt sich

$$K + \gamma T - T^2 \int_s^v \frac{d}{dT}\left(\frac{f}{T}\right) dv = \int_{T_0}^{T} C_p dT + T^2(s-\sigma)\frac{d}{dT}\left(\frac{P}{T}\right),$$

also

$$K = \int_{T_0}^{T} C_p dT - \gamma T + T^2 \int_s^v \frac{d}{dT}\left(\frac{f}{T}\right) dv + T^2(s-\sigma)\frac{d}{dT}\left(\frac{P}{T}\right).$$

Diese Formeln hat KIRCHHOFF angewendet, um die Absorption von Gasen in Flüssigkeiten, ferner die Auflösung von Salzen und die Mischung verschiedener Flüssigkeiten theoretisch zu behandeln.

34) In ganz derselben Weise, wie so von KIRCHHOFF die Energie eines Systems in verschiedenen Aggregatzuständen dargestellt wurde, lässt sich auch die Entropie desselben explicite entwickeln[1]).

Wir gehen wieder aus von den Gleichungen (o. pag. 439).

$$M = \frac{\partial U}{\partial x} + p\frac{\partial v}{\partial x} = T\frac{\partial S}{\partial x},$$

$$N = \frac{\partial U}{\partial y} + p\frac{\partial v}{\partial y} = T\frac{\partial S}{\partial y},$$

aus denen sich ergiebt

$$\frac{\partial}{\partial y}\left(M - p\frac{\partial v}{\partial x}\right) = \frac{\partial}{\partial x}\left(N - p\frac{\partial v}{\partial y}\right)$$

oder

$$\frac{\partial S}{\partial x}\frac{\partial T}{\partial y} - \frac{\partial S}{\partial y}\frac{\partial T}{\partial x} = \frac{\partial p}{\partial y}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial y}.$$

Nehmen wir wieder T und x als unabhängige Variable, so wird

$$\frac{\partial S}{\partial x} = \frac{\partial p}{\partial T}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial T},$$

also

$$S = S_0 + \int_{x_0}^{x}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial T}\right) dx.$$

S_0 ist der Werlh von S für $x = x_0$. Da nun allgemein $N = C_x$ und

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{C_x}{T}$$

ist, so ist auch

$$\frac{\partial S_0}{\partial T} = \frac{C_{x_0}}{T},$$

also

$$S_0 = \int_{T_0}^{T}\frac{C_{x_0}}{T} dT + E,$$

worin T_0 ein beliebiger Werth der Temperatur und E eine Constante ist; also ist

$$S = E + \int_{T_0}^{T}\frac{Cx}{T} dT + \int_{x_0}^{x}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x}\frac{\partial v}{\partial T}\right) dx.$$

---

[1]) S. CLAUSIUS, Mech. Wärmetheorie, Bd. I, pag. 204.

Wir wenden diese Gleichung auf dieselben Fälle an, wie vorher die Gleichung für U.

I. Ideale Gase. Ist

$$pv = RT$$

und nehmen wir das Volumen v als unabhängige Variable x, so ist $C_x = \gamma$, gleich der specifischen Wärme des Gases bei constantem Volumen, die wir als von der Temperatur unabhängig ansehen. Es wird dann

$$S_0 = E + \gamma \log T$$

und

$$S_g = D + \gamma \log T + R \log v,$$

worin D den Werth der Entropie des Gases beim Volumen v_0 und bei der Temperatur T_0 bedeutet.

II. Flüssiges Wasser. Nehmen wir p und T als unabhängige Variable, setzen also $C_x = C_p$ gleich der specifischen Wärme des Wassers, so wird

$$S_w = S_0 - \int_{p_0}^{p} \frac{dv}{dT}\, dp\,.$$

Vernachlässigen wir hier auch $\frac{dv}{dT}$, so wird $S_w = S_0$ und

$$S_w = E + \int_{T_0}^{T} \frac{C_p}{T}\, dT.$$

Die Constante E wollen wir auch hier gleich Null setzen, also die Entropie von demjenigen Werthe aus rechnen, den sie für flüssiges Wasser bei der beliebigen Temperatur T_0 hat. Es ist also

$$S_w = \int_{T_0}^{T} \frac{C_p}{T}\, dT.$$

III. Verdampfendes Wasser. Führen wir auch hier, wie oben, die Menge m des Wasserdampfes als unabhängige Variable ein, so wird

$$S_d = S_0 + \int_{m_0}^{m} \frac{\partial P}{\partial T}\frac{\partial v}{\partial m}\, dm = S_0 + \frac{dP}{dT}[v]_{m_0}^{m}\,.$$

Für m_0 nehmen wir den Werth 0 an, dann wird

$$S_d = \int_{T_0}^{T} \frac{C_p}{T}\, dT + \frac{dP}{dT} m\,(s - \sigma).$$

IV. Ueberhitzter Wasserdampf. Es sei f der Druck des Dampfes und v wieder die unabhängige Variable, dann ist

$$S_h = S_0 + \int_{v_0}^{v} \frac{\partial f}{\partial T}\, dv.$$

Als Volumen v_0 nehmen wir wieder ein so grosses v an, dass der Wasserdampf dann dem Mariotte-Gay-Lussac'schen Gesetz folgt. Dann ist

$$S_h = D + \gamma \log T + R \log v - \int_{v}^{v} \frac{\partial f}{\partial T}\, dv.$$

Die Constante D bestimmt sich dann dadurch, dass S_k für $v = s$ gleich S_d für $m = 1$ sein muss, also

$$D + \gamma \log T + R \log v - \int_s^v \frac{\partial f}{\partial T}\, dv = \int_{T_0}^{T} \frac{C_p}{T}\, dT + \frac{dP}{dT}(s - \sigma).$$

Mit diesen Formeln könnte man ebensolche Betrachtungen anstellen, wie sie Kircrhoff mit den entsprechenden Formeln für die Energie angestellt hat.

35) Nachdem so der Werth der Energie und der Entropie für die verschiedenen Aggregatzustände eines Körpers dargestellt ist, hat es keine Schwierigkeit, explicite Ausdrücke auch für die freie Energie und für das thermodynamische Potential hinzuschreiben. Es sollen jedoch die Werthe dieser Functionen nur für den idealen Gaszustand hingestellt werden.

Die freie Energie eines Kilo eines Gases vom Volumen v und der Temperatur T ist

$$\mathfrak{F} = U - TS = K + \gamma T - DT - \gamma T \log T - RT \log v.$$

Sie ist also, in Folge des Gliedes $K - DT$ mit zwei beliebigen Constanten, nur bestimmbar bis auf eine lineare Temperaturfunction.

Das thermodynamische Potential eines Kilo eines idealen Gases vom Volumen v und der Temperatur T ist

$$\Phi = U - TS + pv = K - DT + (\gamma + R) T - \gamma T \log T - RT \log v.$$

Es ist ebenso nur bis auf eine lineare Temperatur bestimmt.

3) Methode von Gibbs[1]).

36) Die Methode von Gibbs geht von vornherein darauf hinaus, diejenigen Systeme zu behandeln, bei denen nicht blos eine Aenderung von Temperatur, Volumen und Aggregatzustand, sondern bei denen auch eine Aenderung in der Menge der vorhandenen homogenen Substanzen (durch chemische Verbindung) eintritt. Offenbar sind die Fälle, bei denen eine Aenderung des Aggregatzustandes eintritt, nicht principiell verschieden von denen, bei welchen eine Aenderung der chemischen Zusammensetzung stattfindet. Betrachten wir einmal ein System, welche aus M Kilo Wasserdampf und m Kilo Wasserdampf besteht, so ist eine Aenderung des Aggregatzustandes dadurch charakterisirt, dass dm Kilo Wasser in den dampfförmigen Zustand übergehen. Die Menge M nimmt also dabei ab um dm, die Menge m zu um dm. Wenn wir ebenso ein System haben, welches aus M Kilo kohlensaurem Kalk, $CaCO_3$, m_1 Kilo Kohlensäure, CO_2 und m_2 Kilo Calciumoxyd, CaO, besteht, so ist eine Aenderung der Zusammensetzung dadurch charakterisirt, dass sich — dm Kilo $CaCO_3$ zerlegen in dm_1 Kilo CO_2 und dm_2 Kilo CaO. In beiden Fällen ändert sich die Menge der einzelnen homogenen Körper des Systems. Im ersten Fall sind die homogenen Körper flüssiges Wasser und Wasserdampf, im zweiten Falle $CaCO_3$, CO_2, CaO. Sind in einem Körpersystem eine Reihe von chemischen Einzelsubstanzen vorhanden (z. B. Ca, CO_2, O), die in verschiedenfacher Weise in Verbindungen eingetreten sind (z. B. als $CaCO_3$, CaO) und dadurch eine Reihe von homogenen Körpern des Systems bilden, so bezeichnet Gibbs jeden solchen homogenen Körper als Phase des Systems, eine Bezeichnung, die eigentlich überflüssig ist. Wenn nun zugleich mit der Temperatur und Volumenänderung eine Aenderung in den Mengen der Bestandtheile der einzelnen Phasen eintritt, so lässt sich die gesammte

[1]) Gibbs, l. c. Siehe Riecke, Wied. Ann. 42, pag. 483. 1891; 53, pag. 379. 1894; Ostw. Zeitschr. 6, pag. 268, 411. 1890.

Aenderung der Energie in folgender Weise ausdrücken. Es seien dm_1', dm_2', dm_3' .... die Aenderungen der Massen der einzelnen chemischen Bestandtheile in der ersten Phase des Systems, es seien ebenso dm_1'', dm_2'', dm_3'' ... diejenigen in der zweiten Phase des Systems und es seien Π_1', Π_2', Π_3' ... Π_1'', Π_2'', Π_3''' ... vorläufig unbestimmte Grössen, die so gewählt seien, das $\Pi_1 dm_1'$ die Aenderung der Energie darstellt, wenn nur in der ersten Phase die Masse des ersten Elementes sich um dm_1' ändert. Dann ist im Gleichgewicht des Systems, wenn auch S um dS, V um dV sich ändern

$$dU = TdS - pdV + \sum \Pi_i' dm_i' + \sum \Pi_i'' dm_i'' + \ldots .$$

oder

$$d(U - ST + pV) = - SdT + Vdp + \sum \Pi_i' dm_i' + \sum \Pi_i'' dm_i'' + \ldots$$

Da $U - TS + pV = \Phi$ das thermodynamische Potential ist, so ist

$$d\Phi = - SdT + Vdp + \sum \Pi_i' dm_i' + \sum \Pi_i'' dm_i'' + \ldots$$

Daraus ergiebt sich zunächst (s. pag. 447)

$$- S = \frac{\partial \Phi}{\partial T}, \qquad V = \frac{\partial \Phi}{\partial p},$$

Es lässt sich nun zeigen, dass

$$\Pi_1' = \Pi_1'' = \Pi_1''' \ldots . = \Pi_1$$
$$\Pi_2' = \Pi_2'' = \Pi_2''' \ldots . = \Pi_2$$

u. s. w. ist.

Die Grössen Π_1, Π_2 ... etc. bezeichnet GIBBS als die thermischen Potentiale der einzelnen Stoffe des Systems, HELM[1]) bezeichnet sie als die Intensitäten der Stoffe. Wenn nämlich ausser den Massen der einzelnen Phasen sich im System nichts ändert, wenn also insbesondere Temperatur und Druck constant bleiben, so ist

$$d\Phi = \sum \Pi_i' dm_i' + \sum \Pi_i'' dm_i'' + \ldots$$

und im Falle des Gleichgewichts muss also

$$\sum \Pi_i' dm_i' + \sum \Pi_i'' dm_i'' + \sum \Pi_i''' dm_i''' \ldots = 0$$

sein. Da aber die gesammte Veränderung der einzelnen Stoffe gleich Null sein muss, so hat man noch die Gleichungen

$$dm_1' + dm_1'' + dm_1''' \ldots . = 0 \quad \text{oder} \quad \sum dm_1^i = 0$$
$$dm_2' + dm_2'' + dm_2''' \ldots . = 0 \quad \text{oder} \quad \sum dm_2^i = 0$$

u. s. w.

Aus diesen Gleichungen folgt

$$\Pi_1' = \Pi_1'' = \Pi_1''' \ldots = \Pi_1$$
$$\Pi_2' = \Pi_2'' = \Pi_2''' \ldots = \Pi_2$$

u. s. w.

und daher ergiebt sich, dass die Potentiale jedes Stoffes im Gleichgewicht in allen Phasen gleich sein müssen. Aus dieser Bedingung ist in jedem Fall der Gleichgewichtszustand zu ermitteln.

F. Darstellung der Haupteigenschaften eines homogenen Körpers durch das thermodynamische Potential resp. die freie Energie.

37) Während in der ursprünglichen Entwickelung der mechanischen Wärmetheorie die beiden Functionen, die Energie U und die Entropie S, auftreten und einzeln behandelt werden, obwohl sie durch eine Differentialgleichung ver-

[1]) HELM, Mathematische Chemie. Leipzig 1895.

bunden war, gelingt es durch die oben eingeführten charakteristischen Functionen von GIBBS alle in Betracht kommenden Grössen, sowie auch die Energie und Entropie für einen homogenen Körper selbst durch eine Function allein darzustellen. Dies ist zuerst von MASSIEU[1]) gezeigt worden, der auch zuerst den Namen charakteristische Functionen eingeführt hat. Er betrachtete die beiden Functionen

$$H = TS - U.$$

wenn man die Temperatur und das Volumen als unabhängige Variable nimmt, und

$$H' = TS - U + pv,$$

wenn man Temperatur und Druck als unabhängige Variable nimmt. Man sieht sofort, dass

$$H = -\mathfrak{F}$$
$$H' = -\Phi$$

sind, wo $\mathfrak{F}$ die freie Energie von HELMHOLTZ, Φ das thermodynamische Potential von DUHEM ist. Wie sich daraus die einzelnen Eigenschaften der Körper ergeben, ersieht man aus folgendem.

38) Es sei

$$\Phi = U - TS + pv \tag{1}$$

das thermodynamische Potential der Masseneinheit eines homogenen Körpers. Aus den Gleichungen der beiden Hauptsätze

$$\delta Q = dU + p\,dv$$
$$\delta Q = T\,dS$$

folgt

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T} + p\,\frac{\partial v}{\partial T}\right) \tag{2}$$

$$\frac{\partial S}{\partial p} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial p} + p\,\frac{\partial v}{\partial p}\right). \tag{3}$$

Andererseits folgt durch Differentiation von 1,

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} - T\,\frac{\partial S}{\partial T} - S + p\,\frac{\partial v}{\partial T}$$
$$\frac{\partial \Phi}{\partial p} = \frac{\partial U}{\partial p} - T\,\frac{\partial S}{\partial p} + p\,\frac{\partial v}{\partial p} + v,$$

woraus durch Eintragen von 2 und 3 sich ergiebt

$$\frac{\partial \Phi}{\partial T} = -S \tag{4}$$

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p} = v. \tag{5}$$

Also die Entropie und das Volumen des Körpers sind durch das thermodynamische Potential ausgedrückt.

Trägt man (4) und (5) in (1) ein, so ergiebt sich

$$U = \Phi - T\,\frac{\partial \Phi}{\partial T} - p\,\frac{\partial \Phi}{\partial p}. \tag{6}$$

Also auch die innere Energie ist durch das thermodynamische Potential ausgedrückt.

---

[1]) MASSIEU, Compt. rend. 69, pag. 858 u. 1057. 1869; Mém. des sav. étrang. 22. 1876; Journ. de phys. 6, pag. 216. 1877.

Der thermische Ausdehnungscoëfficient eines Körpers ist

$$\alpha = \frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial T} = \frac{\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p \partial T}}{\frac{\partial \Phi}{\partial p}}. \tag{7}$$

Der Compressibilitätscoëfficient ist

$$\varkappa = -\frac{1}{v}\frac{\partial v}{\partial p} = -\frac{\frac{\partial^2 \Phi}{\partial p^2}}{\frac{\partial \Phi}{p}}. \tag{8}$$

Die specifische Wärme des Körpers bei constantem Druck C_p ergiebt sich aus der Gleichung

$$C_p = \frac{\partial U}{\partial T} + p\frac{\partial v}{\partial T} = T\frac{\partial S}{\partial T} = -T\frac{\partial^2 \Phi}{\partial T^2}. \tag{9}$$

In derselben Weise ergiebt sich eine Ableitung sämmtlicher wichtigen Grössen aus der freien Energie $\mathfrak{F}$, wenn man Temperatur und Volumen als die unabhängigen Variablen betrachtet. Aus den beiden Hauptsätzen folgt nämlich dann

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T}\frac{\partial U}{\partial T}$$
$$\frac{\partial S}{\partial v} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial v} + p\right).$$

Mithin giebt der Ausdruck

$$\mathfrak{F} = U - TS$$

nach T oder v differenzirt

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} = \frac{\partial U}{\partial T} - T\frac{\partial S}{\partial T} - S = -S \tag{10}$$

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial v} = \frac{\partial U}{\partial v} - T\frac{\partial S}{\partial v} = -p. \tag{11}$$

Daraus ergiebt sich zunächst

$$U = \mathfrak{F} + TS = \mathfrak{F} - T\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T}$$

und es folgen die Coëfficienten d, k, C_p und C_v in leicht zu übersehender Weise. Die specifische Wärme bei constantem Volumen ist

$$C_v = \frac{\partial U}{\partial T} = -T\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial T^2}.$$

39) Uebrigens ergeben sich dieselben Werthe für U und S auch, wenn man annimmt, dass in Φ ausser p und T oder in $\mathfrak{F}$ ausser v und T noch andere unabhängige Variable vorkommen. Helmholtz[1]) hat das für $\mathfrak{F}$ in folgender Weise ausgeführt.

Der Zustand des Systems sei durch T und eine Anzahl passend gewählter Parameter $p_1 p_2 \ldots p_n$ vollständig bestimmt. Diese letzteren Parameter seien so gewählt, dass die gesammte mechanische Arbeit, welche das System bei irgend einer Aenderung nach aussen abgeben kann, dargestellt werden kann durch

$$\delta W = P_1 dp_1 + P_2 dp_2 + \ldots P_n dp_n.$$

Darin haben dann P_1, P_2 . . etc. die Bedeutung von Kräften im allgemeinen Sinne, welche das System nach aussen ausübt. Man sieht, dass man bei dieser Wahl, im Falle von nur 2 Variablen, wohl das Volumen v, aber nicht den Druck p als unabhängige Variable nehmen darf. Denn die äussere

[1]) Helmholtz, Ges. Abh. II, pag. 968. 1882.

Arbeit bei einer Aenderung des Systems drückt sich aus durch $p\,dv$, so dass v gleich einem der p_1 anzunehmen ist.

Es sind dann U und S ebenfalls Functionen der T und $p_1 p_2 \ldots p_n$, und die beiden Hauptsätze lauten

$$\partial Q = \frac{\partial U}{\partial T} dT + \sum_i \left(\frac{\partial U}{\partial p_i} + P_i \right) dp_i.$$

$$\partial Q = T \frac{\partial S}{\partial T} dT + T \sum_i \frac{\partial S}{\partial p_i} dp_i.$$

Aus der Gleichsetzung folgt

$$\frac{\partial S}{\partial T} = \frac{1}{T} \frac{\partial U}{\partial T}$$

$$\frac{\partial S}{\partial p_i} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial p_i} + P_i \right),$$

also

$$P_i = - \frac{\partial}{\partial p_i} (U - TS) = - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial p_i}.$$

Also bei allen isothermen Vorgängen ist $\mathfrak{F}$ die potentielle Energie. Aus der Definition

$$\mathfrak{F} = U - TS$$

folgt weiter

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} = - S$$

$$U = \mathfrak{F} - T \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T}$$

wie oben im Falle zweier Variablen.

Ferner sieht man, dass wenn alle $p_1 p_2 \ldots$ constant erhalten werden und nur T geändert wird, die Grösse $\frac{\partial U}{\partial T}$ die specifische Wärme des Systems bei constanten p_i darstellt. Bezeichnen wir diese mit Γ, so ist

$$\Gamma = \frac{\partial U}{\partial T} = \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} - T \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial T^2} - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} = - T \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial T^2}.$$

Ferner ist

$$\delta W = \sum P_i dp_i = - \sum \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial p_i} dp_i$$

und

$$\delta Q = dU + \sum P_i dp_i = d\mathfrak{F} - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} dT - T d \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} \right) - \sum \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial p_i} dp_i.$$

Da nun

$$d\mathfrak{F} = \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} dT + \sum \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial p_i} dp_i$$

so sieht man, dass

$$\delta Q = - T d \left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} \right)$$

ist, was auch aus der Gleichung des zweiten Hauptsatzes und dem Werth von S ohne Weiteres folgt.

40) Ausser der Grösse $\mathfrak{F}$, der freien Energie des Systems, führt Helmholtz noch eine zweite Grösse $\mathfrak{G}$, die gebundene Energie des Systems ein, sodass die Summe von $\mathfrak{F}$ und $\mathfrak{G}$ gleich der Gesammtenergie U ist. Es ist also

$$\mathfrak{G} = U - \mathfrak{F} = - T \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} = TS.$$

Bildet man die vollständigen Aenderungen von $\mathfrak{F}$ und $\mathfrak{G}$, so erhält man folgende Ausdrücke

$$d\mathfrak{F} = \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} dT + \sum \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial p_i} dp_i = - SdT - \delta W$$

$$d\mathfrak{G} = - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T} dT - Td\left(\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial T}\right) = + SdT + \delta Q.$$

Daraus ersieht man:

1) $\mathfrak{G}$, die gebundene Energie, wächst stets um den Betrag der ganzen zugeleiteten Wärme δQ und wächst ferner bei jeder Temperatursteigerung um den Betrag SdT, der der freien Energie entzogen wird.

2) $\mathfrak{F}$, die freie Energie, nimmt stets ab um den ganzen Betrag der nach aussen geleisteten Arbeit δW, und nimmt bei Temperatursteigerungen noch ab um den Betrag SdT, welche in gebundene Energie verwandelt wird.

Bei allen isothermen Veränderungen, wo $dT = 0$ ist, wird Arbeit nur auf Kosten der freien Energie geleistet. Die gebundene Energie ändert sich dabei auf Kosten der ein- oder austretenden Wärme.

Bei allen adiabatischen Veränderungen, wo $\delta Q = 0$ ist, nimmt ja zunächst, wenn die äussere Arbeit, die das System leistet, positiv ist, die Temperatur ab. Also wird dabei die äussere Arbeit geleistet 1) auf Kosten der freien Energie, 2) auch auf Kosten der gebundenen Energie, von welcher ein Theil in freie Energie übergeht, nämlich dem absoluten Betrage nach SdT[1]).

G. Mechanische Systeme, welche die Entropieeigenschaft besitzen.

41) Da die Wärmebewegung nach den jetzt allgemein acceptirten Vorstellungen eine, wenn auch sehr complicirte, Klasse von mechanischen Bewegungen ist, so entsteht naturgemäss die Frage: giebt es mechanische Systeme, welche analoge Eigenschaften zeigen, wie die in Wärmebewegung begriffenen Moleküle? Unter analogen Eigenschaften ist hier diejenige Eigenschaft zu verstehen, welche der Wärmebewegung eigenthümlich ist, nämlich diejenige Eigenschaft, welche durch den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie dargestellt wird. Es ist das — je nach der Ausdrucksweise — die Eigenschaft, dass Wärme nur von selbst von höherer zu niederer Temperatur übergeht, oder dass die einem Körper zugeführte Wärme dividirt durch die Temperatur des Körpers den Zuwachs einer von dem Zustand des Systems abhängigen Grösse, der Entropie, hervorruft. Will man mechanische Systeme mit Wärmesystemen vergleichen, so muss man zunächst festsetzen, was man bei einem mechanischen System unter der Temperatur des Körpers versteht. Nach unseren allgemeinen Anschauungen über Wärmebewegung nehmen wir nun an, dass die Temperatur eines beliebigen Körpers der mittleren lebendigen Kraft seiner Moleküle, die in Bewegung gedacht sind, proportional sei. Dann hat man also mechanische Systeme zu suchen, für welche die zugeführte Arbeit, die auf Beschleunigung der Moleküle gerichtet ist, dividirt durch die mittlere lebendige Kraft der Moleküle gleich dem Differential einer Function ist. Diese Function wäre dann die Entropie des Körpers. Bezeichnet man die zugeführte Molekulararbeit mit δA, die mittlere lebendige Kraft der Moleküle mit L, so muss also

$$\frac{\delta A}{L} = dZ,$$

---

[1]) s. über $\mathfrak{F}$, $\mathfrak{G}$ und andere Grössen NATANSON, Ostw. Zeitschr. 10, pag. 733. 1892. WIED. Ann. 42, pag. 178. 1891.

sein, wo Z dann die Entropie des Körpers ist. Die Aufgabe besteht also darin, mechanische Systeme solcher Art zu finden, da ganz allgemeine mechanische Systeme dieser Gleichung nicht erfüllen. Gelingt dies, so ist damit umgekehrt gezeigt, dass die in dem zweiten Hauptsatz niedergelegte Eigenschaft der Wärme auch mechanisch verständlich ist.

42) Diese Aufgabe wurde zuerst von BOLTZMANN[1]) in Angriff genommen. Die Behandlungsweise macht natürlich hier wie bei CLAUSIUS u. A. gewisse Voraussetzungen über die Natur der Bewegung der Moleküle, welche in der Ableitung zum Theil versteckt enthalten sind. BOLTZMANN untersucht zuerst den Fall, dass der Gegendruck des Körpers immer gleich dem äusseren Druck ist, und dass im Innern des Körpers entweder Wärmegleichgewicht oder ein stationärer Wärmestrom herrsche, so dass der Körper zu jeder Zeit im Gleichgewicht ist. Es wird nun vorausgesetzt

(Voraussetzung 1) Jedes beliebig gewählte Atom kehre nach einer gewissen (wenn auch beliebig grossen) Zeit, deren Anfang und Ende t_1 und t_2 genannt werde, mit derselben Geschwindigkeit und derselben Bewegungsrichtung an denselben Ort zurück, beschreibe also eine geschlossene Curve und wiederhole nach dieser Zeit seine Bewegung, wenn auch nicht in ganz gleicher, so doch in so ähnlicher Weise, dass die mittlere lebendige Kraft während der Zeit $t_2 - t_1$ als die mittlere lebendige Kraft des Atoms überhaupt angesehen werden kann und dass daher die Temperatur des Atoms ist

$$T = \frac{\int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt}{t_2 - t_1}.$$

Es möge nun jedem Atome eine unendlich kleine lebendige Kraft ε zugeführt werden und zwar so, dass diese stets nur für das eine Atom verwendet wird, dass nichts davon an andere Atome abgegeben wird (Voraussetzung 2). Dann wird dieses Atom eine etwas veränderte Bahn beschreiben. Ist s eine Bogenlänge, so ist die Veränderung der lebendigen Kraft, die dadurch eintritt, in leicht zu übersehender Bezeichnung

$$\delta \int_{t_1}^{t_2} \frac{mc^2}{2} dt = \delta \left[\frac{m}{2} \int_{s_1}^{s_2} c\, ds \right] = \frac{m}{2} \int_{s_1}^{s_2} (\delta c\, ds + c\, \delta ds). \tag{1}$$

Hierin ist

$$\frac{m}{2} \int_{s_1}^{s_2} \delta c\, ds = \int_{t_1}^{t_2} \frac{dt}{2} \delta \frac{mc^2}{2}$$

und, wenn die Kräfte, die auf das Atom wirken, mit XYZ bezeichnet werden,

$$\begin{aligned} d\frac{\delta mc^2}{2} = d(X\delta x + Y\delta y + Z\delta z) &+ \delta X dx - dX\delta x \\ &+ \delta Y dy - dY\delta y \\ &+ \delta Z dz - dZ\delta z. \end{aligned}$$

Durch Integration erhält man

$$\delta \left(\frac{mc^2}{2} \right) - \varepsilon = X\delta x + Y\delta y + Z\delta z + \int (\delta X dx - dX\delta x + \delta Y dy - dY\delta y + \delta Z dz - dZ\delta z).$$

Da die linke Seite die Differenz der lebendigen Kräfte darstellt und das erste Glied rechts die vom Atom gewonnene Arbeit bedeutet, so ist das zweite

[1]) BOLTZMANN, Wien. Ber. 53 (2), pag. 195. 1866; POGG. Ann. 145, pag. 211, 18. 1811. S. a. LOSCHMIDT, Wien. Ber. 59 (2), pag. 395. — BOLTZMANN, Wien. Ber. 63 (2), pag. 712.

Glied nothwendiger Weise die an andere Atome mitgetheilte Arbeit, welche nach Voraussetzung 2 gleich Null sein soll. Also ist, wenn man setzt $X = m\frac{d^2x}{dt^2}$ u. s. w.

$$\int_{t_1}^{t_2} \frac{dt}{2}\,\delta\frac{mc^2}{2} = \frac{t_2 - t_1}{2}\,\varepsilon + \frac{m}{2}\int_{t_1}^{t_2}\left(\frac{d^2x}{dt^2}\,\delta x + \frac{d^2y}{dt^2}\,\delta y + \frac{d^2z}{dt^2}\,\delta z\right).$$

Ferner ist

$$\frac{m}{2}\int_{s_1}^{s_2} c\,\delta\,ds = \frac{m}{2}\int_{s_1}^{s_2}\left(\frac{dx}{dt}\,d\delta x + \frac{dy}{dt}\,d\delta y + \frac{dz}{dt}\,d\,\delta z\right).$$

Trägt man die beiden letzten Ausdrücke in die Gleichung 1 ein, so erhält man

$$\frac{m}{2}\,\delta\int_{s_1}^{s_2} c\,ds = \frac{t_2 - t_1}{2}\,\varepsilon + \left[\frac{m}{2}\left(\frac{dx}{dt}\,\delta x + \frac{dy}{dt}\,\delta y + \frac{dz}{dt}\,\delta z\right)\right]_{t_1}^{t_2}.$$

Da die Variationen $\delta x\,\delta y\,\delta z$ zu den Zeiten t_1 und t_2 verschwinden sollen (Voraussetzung 1), so wird

$$\varepsilon = \frac{m\delta\int_{s_2}^{s_1} c\,ds}{t_2 - t_1} = \frac{2\delta\int_{t_1}^{t_2}\frac{mc^2}{2}\,dt}{t_2 - t_1}$$

also

$$\frac{\varepsilon}{T} = \frac{2\delta\int_{t_1}^{t_2}\frac{mc^2}{2}\,dt}{\int_{t_1}^{t_2}\frac{mc^2}{2}\,dt} = 2\,\delta\,log\int_{t_1}^{t_2}\frac{mc^2}{2}\,dt.$$

Wenn jedes Atom dieselbe Arbeit ε erhält, so ist die gesammte in Arbeitseinheiten gemessene, den Atomen zugeführte Energie (Wärmemenge)

$$\delta Q = \Sigma\varepsilon$$

und es wird

$$\frac{\delta Q}{T} = 2\,\delta\sum log\int_{t_1}^{t_2}\frac{mc^2}{2}\,dt.$$

Man kann auch leicht den Fall behandeln, dass nicht jedes Atom die gleiche Energie erhält. Dies ist aber der Ausdruck des zweiten Hauptsatzes und es bedeutet

$$2\sum log\int_{t_1}^{t_2}\frac{mc^2}{2}\,dt$$

die Entropie des Körpers.

43) Im Wesentlichen dieselben Betrachtungen mit denselben Voraussetzungen hat einige Jahre später Clausius[1]) aufgestellt, jedoch in wesentlich allgemeinerer Form. In den Boltzmann'schen Entwickelungen ist nämlich angenommen, dass die Kräfte, die auf ein Atom wirken, auch bei der variirten Bewegung noch durch dieselben Functionen der Coordinaten ausgedrückt werden können, wie bei der ursprünglichen. Clausius führt aus, dass das eine Ausnahme sei, die zu beschränkt ist, als dass sie für eine Analogie mit der Wärmebewegung angenommen werde. Sei z. B. das Potential der Kräfte, welche auf ein Atom mit den Coordinaten xyz wirken

$$U(x, y, z, c),$$

[1]) Clausius, Pogg. Ann. 141, pag. 124. 1870; 142, pag. 433. 1871; 144, pag. 265. 1871.

wo c eine Constante sei, so würde nach BOLTZMANN auf dieses Atom in seiner variirten Lage $x + \delta x$, $y + \delta y$, $z + \delta z$ ein Potential wirken

$$U(x + \delta x,\ y + \delta y,\ z + \delta z,\ c).$$

CLAUSIUS aber macht darauf aufmerksam, dass auch bei dieser variirten Lage die Constante c sich ändern könne in $c + \delta c$, indem etwa die Punkte, von denen Kräfte ausgehen, die durch die Constante dargestellt sind, ebenfalls ihre Lagen geändert haben. Das neue Potential wäre also nicht mehr durch genau dieselbe Function ausgedrückt, wie das ursprüngliche. Ausserdem erweitert CLAUSIUS die Annahme 1 von BOLTZMANN dadurch, dass er nicht annimmt, dass alle Theilchen durchaus geschlossene Bahnen derselben Periode beschreiben. Vielmehr lässt er einerseits die Periode variiren, andererseits gestattet er auch nicht geschlossene Bahnen, jedoch so, dass sich kein Punkt mit wachsender Zeit stets weiter von seiner ursprünglichen Lage entfernt, sondern dass die Bewegung jedes Punktes innerhalb eines bestimmten Raumes vor sich geht. Die Bewegung wird auch bei CLAUSIUS als eine stationäre angesehen und daher verlangt

1) dass die einzelnen Atome sich mit wachsender Zeit nicht dauernd immer wieder von ihrer Anfangslage entfernen,

2) dass die Geschwindigkeiten nicht fortwährend in demselben Sinne wachsen.

Unter diesen Annahmen zeigt CLAUSIUS, dass, wenn man für einen Punkt, der sich mit der Periode i bewegt, den Mittelwerth.

$$\frac{1}{i}\int_0^i \frac{m}{2}\left(\frac{dx}{dt}\right)^2 = \frac{m}{2}\overline{v}^2 = T$$

setzt, das sich dann die Arbeitsmenge δQ, welche diesem Punkt zugeführt, darstellen lässt durch

$$\delta Q = \delta T + 2\,T\delta\, log\ nat\, i,$$

also

$$\frac{\delta Q}{T} = \left(\frac{\delta T}{T} + 2\delta\, log\ nat\, i\right)$$

$$\frac{\delta Q}{T} = \delta\, log\ nat\,(Ti^2).$$

Falls die Bahn keine geschlossene, sondern nur eine hin- und hergehende ist, so stellt i die Periode eines solchen Hin- und Herganges dar. Dieselbe Betrachtung lässt sich auf ein System mehrerer Punkte erweitern, wenn man die Annahme zu Hilfe nimmt, dass zwischen den lebendigen Kräften der verschiedenen Punkte immer ein constantes Verhältniss besteht, welches auch bei jeder Aenderung der lebendigen Kräfte von selbst sich immer herstellt. Es wird daher

$$\frac{\delta Q}{T} = \delta \sum c\ log\ nat\,(Ti^2)$$

wo c eine Constante ist und die Summe sich über alle Punkte erstreckt.

Diese Betrachtungen, bei denen die variirte Bewegung der Punkte eine Rolle spielen, haben eine gewisse Aehnlichkeit mit denjenigen Betrachtungen der Mechanik, welche auf das Princip der kleinsten Wirkung oder das HAMILTON'sche Princip führen. In der That hat SZILY[1]) geglaubt, ganz allgemein für ein in stationärer Bewegung befindliches System mit conservativen Kräften durch das HAMILTON'sche Princip die Gleichung

$$\frac{\delta Q}{T} = dS$$

[1]) SZILY, POGG. Ann. 145, 295. 1872.

ableiten zu können. Indess sind in der SZILY'schen Betrachtung die Hauptschwierigkeiten, um die es sich hierbei handelt, nicht erwähnt, nämlich die etwaigen Aenderungen des Potentials der Kräfte bei der Variation. Die SZILY'sche Ableitung gilt also für ein wesentlich specielleres Problem als die CLAUSIUS'sche.

45) In neuerer Zeit hat v. HELMHOLTZ[1]) in seinen »Studien zur Statik monocyklischer Systeme« ganz allgemein diejenigen mechanischen Systeme aufzustellen gesucht, bei deren Bewegung ähnliche Beschränkungen der Energieumwandlung stattfinden, wie bei der Wärmebewegung. Diese Systeme bezeichnet er als cyklische und zwar speciell als monocyklische oder polycyklische. Die Definition für sie ist folgende: Wenn die Bewegung eines Systems eine vollkommen stationäre ist, so dass für jedes Theilchen, das seinen Ort verlässt, sofort ein anderes genau gleich beschaffenes Theilchen eintritt, das dieselbe Geschwindigkeit und dieselbe Richtung der Bewegung hat, so ist die Bewegung eine cyklische. Wenn nur eine solche in sich zurücklaufende Bewegung in dem System vorkommt, so heisst das System ein monocyklisches. Auch wenn mehrere in sich zurücklaufende Bewegungen vorhanden sind, die aber so von einander abhängig sind, dass sie durch eine einzige Variable dargestellt werden können, ist das System ein monocyklisches. Sind dagegen mehrere in sich zurücklaufende Bewegungen vorhanden, die gänzlich unabhängig von einander vor sich gehen, so ist das System ein polycyklisches, im speciellen Falle ein dicyklisches, tricyklisches u. s. w. BOLTZMANN[2]) bezeichnet diese Systeme kurz als Cykeln, Monocykeln, Dicykeln u. s. w. Es wird nur die Statik solcher Systeme behandelt, d. h. es wird vorausgesetzt, dass die Aenderungen, welche im Zustande des Systems vor sich gehen, mit so geringer Geschwindigkeit verlaufen, dass das System sich niemals merklich von solchen Zuständen entfernt, in denen es dauernd verweilen könnte. Auch in der Thermodynamik kann man ja bisher vollständig nur den Fall des Gleichgewichts betrachten. Die Kräfte, die in dem System zwischen den einzelnen Theilen desselben wirken, sollen durchaus conservative sein, d. h. ein Potential haben. Aber die Kräfte, die von aussen auf das System wirken, sollen im Allgemeinen nicht conservativ sein, was auch in der Thermodynamik angenommen wird. Ausserdem sollen zwischen den einzelnen Theilen des Systems feste Verbindungen herrschen.

Wenn wir zunächst ein monocyklisches System betrachten und diejenige Variable, durch welche die cyklische Bewegung bestimmt wird, mit l bezeichnen und sie die cyklische Variable nennen, während die übrigen Variablen, durch welche die Bewegung bestimmt ist, mit $p_1 p_2 \ldots p_n$ bezeichnet werden mögen (wir wollen die $p_1 \ldots p_n$ als die Parameter des Systems bezeichnen), so hängt also die ganze Bewegung ab von den Grössen

$$l, p_1 \ldots p_n.$$

Die Geschwindigkeiten, mit der diese Variablen sich ändern, wollen wir bezeichnen mit

$$\lambda_1, q_1 \ldots q_n,$$

wo also

$$\lambda = \frac{dl}{dt}, \quad q_1 = \frac{dp_1}{dt} \ldots q_n = \frac{dp_n}{dt}.$$

Bezeichnen wir ferner mit L die lebendige Kraft des Systems und mit Φ die potentielle Energie der inneren Kräfte des Systems, wobei wir voraussetzen,

[1]) HELMHOLTZ, Ges. Abh. Bd. III, pag. 119–202; Berl. Ber. 1884, pag. 159; CRELLE's Journ. 97, pag. 111. 1884; Berl. Ber. 1884, pag. 318, 758; CRELLE's Journ. 97, pag. 317. 1884.

[2]) BOLTZMANN, Vorlesungen über die MAXWELL'sche Theorie, Bd. I, pag. 5.

dass in Φ nur die Variablen $l, p_1 \ldots p_n$, aber nicht die Geschwindigkeiten $\lambda, q_1 \ldots q_n$ vorkommen, so sind die LAGRANGE'schen Bewegungsgleichungen dieses Systems zunächst folgende:

$$\begin{aligned}
\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial \lambda}\right) - \frac{\partial L}{\partial l} &= -\frac{\partial \Phi}{\partial l} - L_1 \\
\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial q_1}\right) - \frac{\partial L}{\partial p_1} &= -\frac{\partial \Phi}{\partial p_1} - P_1 \\
\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial q_2}\right) - \frac{\partial L}{\partial p_2} &= -\frac{\partial \Phi}{\partial p_2} - P_2 \\
&\vdots \\
\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial L}{\partial q_n}\right) - \frac{\partial L}{\partial p_n} &= -\frac{\partial \Phi}{\partial p_n} - P_n
\end{aligned}$$

Darin bedeuten $-L_1, -P_1, -P_2 \ldots$ die Kräfte, die von aussen auf das System in der Richtung der Variablen $l, p_1 \ldots p_n$ wirken, oder es bedeuten $L, P_1, P_2 \ldots P_n$ die Kräfte, die das System in der Richtung dieser Variablen nach aussen ausübt.

Da Φ unabhängig von $\lambda, q_1 \ldots q_n$ sein soll, so können wir unter die Differentiale in beiden Gliedern links die Grösse

$$\Phi - L = H$$

einführen, die HELMHOLTZ[1]) später als das kinetische Potential bezeichnet hat, und können schreiben

$$\begin{aligned}
L &= -\frac{\partial H}{\partial l} + \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right) \\
P_1 &= -\frac{\partial H}{\partial p_1} + \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial H}{\partial q_1}\right) \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots \\
&\cdots\cdots\cdots\cdots \\
P_n &= -\frac{\partial H}{\partial p_n} + \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial H}{\partial q_n}\right).
\end{aligned}$$

Darin ist L eine Function zweiten Grades der $\lambda_1, q_1 \ldots q_n$, deren Coëfficienten Functionen der $p_1 \ldots p_n$, l sind, während Φ eine Function der $p_1 \ldots p_n$, l allein ist.

In diesen Gleichungen ist nun bisher weder ausgedrückt, dass l eine cyklische Bewegung darstellen soll, noch dass die Aenderungen des Systems sehr langsam vor sich gehen sollen.

Damit die Bewegung eine cyklische sei, in dem oben definirten Sinne, ist nun nothwendig, dass l zwar beliebig rasch veränderlich sei, so dass λ beliebige Werthe haben kann, dass aber l selbst weder in Φ noch in L, also auch nicht in H vorkommt (wohl aber λ). Denn wenn l vorkommen würde, so würde der Werth von L und Φ ein anderer sein, wenn l andere Werthe annimmt. Nach der Definition soll aber für jedes Theilchen, das seinen Platz verlässt, sofort ein ganz gleiches eintreten. Daher haben wir zu setzen

$$\frac{\partial H}{\partial l} = 0.$$

---

[1]) HELMHOLTZ, Die physikalische Bedeutung des Princips der kleinsten Wirkung. Ges. Abh. III, pag. 205.

Ferner wollten wir annehmen, dass die $p_1 \ldots p_n$ sehr langsam veränderlich sind, so dass die Grössen $q_1 \ldots q_n$ und $\frac{dq_1}{dt} \ldots \frac{dq_n}{dt}$ sehr kleine Grössen sind, namentlich im Vergleich zu λ. Daher können wir die Grössen

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial H}{\partial q_1}\right) = 0$$
$$\vdots$$
$$\frac{d}{dt}\left(\frac{\partial H}{\partial q_n}\right) = 0$$

setzen und die monocyklische Bewegung wird also ausgedrückt durch die Gleichungen

$$L = \frac{d}{dl}\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)$$
$$P_1 = -\frac{\partial H}{\partial p_1}$$
$$P_2 = -\frac{\partial H}{\partial p_2}$$
$$\vdots$$
$$P_n = -\frac{\partial H}{\partial p_n}$$

Wir wollen nun annehmen, dass von aussen auf das System eine Arbeit ausgeübt wird, welche dazu dient, die cyklische Bewegung des Systems zu vergrössern. Ist dQ diese Arbeit, so ist sie auszudrücken durch

$$dQ = -Ldl = -L\frac{dl}{dt}dt = -L\lambda\, dt.$$

Da nun

$$L = \frac{d}{dt}\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)$$

ist, so ist

$$dQ = -\lambda d\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right).$$

Setzen wir abkürzungsweise

$$S = -\frac{\partial H}{\partial \lambda}.$$

so ist

$$dQ = +\lambda dS.$$

Die gesammte innere Energie des Systems ist

$$U = \Phi + L = H + 2L.$$

Da nun L eine homogene quadratische Function der Grössen $\lambda, q_1 \ldots q_n$ ist, so ist

$$2L = \frac{\partial L}{\partial \lambda}\lambda + \frac{\partial L}{\partial q_1}\partial q_1 + \ldots \frac{\partial L}{\partial q_n}q_n$$

also, da wir nur statische Probleme behandeln,

$$2L = \lambda\frac{\partial L}{\partial \lambda} = \lambda\frac{\partial H}{\partial \lambda}$$

und

$$U = H - \lambda\frac{\partial H}{\partial \lambda}.$$

Daraus folgt

$$dU = \sum \frac{\partial H}{\partial p_i} dp_i + \frac{\partial H}{\partial \lambda} d\lambda + \sum \frac{\partial H}{\partial q_i} dq_i - \frac{\partial H}{\partial \lambda} d\lambda - \lambda d\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right),$$

also

$$dU = -\sum P_i dp_i + \delta Q$$

oder

$$\delta Q = dU + \sum P_i dp_i .$$

Diese Gleichung hat genau die Form des ersten Hauptsatzes.

Ferner ist

$$\delta Q = -\lambda d\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right).$$

Da nun

$$L = \tfrac{1}{2}\lambda \frac{\partial L}{\partial \lambda} = -\lambda \frac{\partial H}{\partial \lambda}$$

ist, so ist auch

$$\delta Q = \frac{2L}{\lambda\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)} \lambda d\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right) = 2L d\left(log \frac{\partial H}{\partial \lambda}\right).$$

Diese Gleichung hat genau die Form des zweiten Hauptsatzes.

Man sieht also, dass die lebendige Kraft L integrirender Nenner des Ausdrucks für δQ ist, oder dass die Grösse $\frac{\delta Q}{L}$ ein vollständiges Differential ist, nämlich das Differential der Grösse

$$S = log\left(\frac{\partial H}{\partial \lambda}\right)^2.$$

Diese Grösse entspricht also der Entropie in der Wärmebewegung.

In dem allgemeineren Fall der monocyklischen Bewegungen, bei dem mehrere cyklische Geschwindigkeiten λ_1, λ_2 . . vorkommen, die aber alle von einer einzigen von ihnen, etwa σ, und von den Parametern abhängen, wird man die ganze zur Beschleunigung der cyklischen Bewegungen aufgewendete Arbeit setzen können

$$\delta Q = \Sigma \partial Q_i,$$

wo sich δQ_i auf die cyklische Geschwindigkeit λ_i bezieht. So wie früher wird

$$\delta Q_i = \lambda_i dS_i$$

sein, wenn $S_i = -\frac{\partial H}{\partial \lambda_i}$ gesetzt wird.

Da die λ_i Functionen der $p_1 \ldots p_n$ und des σ sind, so ist also auch δQ als homogene lineare Function der dp_i und des $d\sigma$ darzustellen, deren integrirende Nenner gefunden werden können.

46) Haben zwei verschiedene cyklische Systeme solcher Art gleiche integrirende Nenner, so können häufig Verbindungen, Koppelungen dieser beiden Systeme so hergestellt werden, dass bei den Bewegungen diese Gleichheit der Nenner erhalten bleibt. Eine solche Verbindung bezeichnet HELMHOLTZ als isomore Koppelung. Für solche Systeme gelten also auch die Gleichungen der Wärmebewegung. Die wesentliche Frage ist nun aber nicht die, ob der Ausdruck für δQ überhaupt einen integrirenden Nenner hat, sondern unter welchen Umständen die lebendige Kraft integrirender Nenner eines solchen allgemeinen Systems ist. Denn dass in den Gleichungen der Wärmebewegung die Gleichung für δQ einen integrirenden Nenner überhaupt hat, ist nichts besonderes, sondern dass es grade die Temperatur ist, welche ein solcher integrirender Nenner

ist, d. h. eine Grösse, deren Gleichheit in zwei Systemen bewirkt, dass kein Wärmeübergang zwischen diesen stattfindet. Durch mathematische Betrachtungen, über die die Originalarbeiten nachzusehen sind, findet nun HELMHOLTZ, dass die lebendige Kraft eines solchen verallgemeinerten Systems immer dann integrirender Nenner ist, wenn die Verbindungen zwischen den einzelnen Theilen des Systems sich durch lineare und homogene Gleichungen zwischen den Differentialen der Parameter ausdrücken lassen. Diese Art der Verbindungen ist im allgemeinen theils enger, theils weiter als diejenigen Verbindungen, welche die Mechanik gewöhnlich annimmt.

Dieses Resultat der HELMHOLTZ'schen Untersuchung, auf welches hier nur hingewiesen werden kann, ist dann von HERTZ[1]) zur Grundlage des gesammten Systems der Mechanik gemacht worden. Die cyklischen Bewegungen, die von HELMHOLTZ zunächst eingeführt wurden, um mechanisch verständliche Analogieen für die Wärmebewegung zu erhalten, sind von HERTZ im allgemeineren Sinne benutzt worden als verborgene Bewegungen, durch deren Hilfe es gelingen soll, den Mechanismus bisher unbekannter Bewegungsübertragungen, wie bei der Elektricität und Schwerkraft, klarzulegen. Doch hängen diese weiteren Fragen mit der Wärmetheorie nicht zusammen[2]). GRAETZ.

Anwendungen der mechanischen Wärmetheorie.

Die im vorhergehenden Aufsatz entwickelten Principien der mechanischen Wärmetheorie sollen in diesem Aufsatz auf eine Anzahl von besonderen Problemen angewendet werden. Dabei werden die verschiedenen oben erwähnten (pag. 438) Methoden, mittelst welcher man die thermodynamischen Gleichungen benutzen kann, promiscue gebraucht werden. Jedes Problem, das nach einer dieser Methoden behandelt ist, lässt sich auch nach jeder anderen Methode lösen. Doch wird hauptsächlich das thermodynamische Potential und die freie Energie zu Hilfe genommen werden, weil diese am einfachsten die verschiedensten Aufgaben gleichmässig zu lösen gestatten.

I. Ideale Gase.

1) Ideale Gase sind solche, welche dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz folgen, das wir in der Form schreiben

$$pv = RT.$$

Darin bedeutet T die absolute Temperatur, d. h. die vom absoluten Nullpunkt (— 273°) an gezählte, p und v bedeuten Druck und Volumen des Gases, R eine Constante, die Constante des MARIOTTE GAY LUSSAC'schen Gesetzes. Der Werth von R hängt ab 1) von der Gewichtsmenge des Gases, welche wir zur Betrachtung nehmen. Ist diese Constante für 1 Kilo des Gases $= R$, so ist sie für m Kilo gleich mR, 2) von der Natur des Gases. Es ist nämlich R umgekehrt

[1]) HERTZ, Die Principien der Mechanik, 1894.

[2]) Weitere Literatur über diese Fragen: HERSCHEL, Nature 18, pag. 39, 142. 1878; CELLERIER, Arch. de Genève (3) 7, pag. 376. 1882; POINCARÉ, Compt. rend. 108, pag. 550. 1889; BURBURY, Phil. mag. (5) 13, pag. 417. 1882. Siehe den Bericht von LARMOR u. BRYAN, Rep. Brit. Ass. Cardiff. 1891.

proportional der Dichtigkeit des Gases. In der That, wenn wir je ein Kilo von 2 Gasen haben, die dieselbe Temperatur T und denselben Druck besitzen, so ist R jedes Mal dem Volumen dieses Gases direkt, also ihrer Dichtigkeit umgekehrt proportional. Bezeichnen wir die Constante des MARIOTTE'schen Gesetzes für 1 Kilo Luft mit A und die Dichtigkeit eines Gases bezogen auf Luft mit δ, so ist $R = \frac{A}{\delta}$. 3) Der Werth von R hängt ab von den Einheiten, welche man für Massen, Volumnia und Drucke annimmt. In der mechanischen Wärmetheorie nimmt man häufig als Einheit der Masse 1 Kilo, als Einheit des Volumen 1 m^3, als Einheit des Druckes 1 kgr pro m^2. Da in diesen Einheiten 1 Kilo Luft bei 0° C. und 1 Atm. Druck nach REGNAULT das Volumen 0·7733 m^3 hat, und da 1 Atm. Druck gleich dem Gewicht einer Quecksilbersäule von 1 m^3 Fläche und 0·76 m Höhe, also gleich

$$0{\cdot}76 \cdot 13596 = 10333 \frac{kgr}{m^2}$$

ist, so ist

$$A = \frac{10333 \cdot 0{\cdot}7733}{273} = 29{\cdot}27$$

und

$$R = \frac{29{\cdot}27}{\delta}.$$

In absoluten C. G. S.-Einheiten ist das Volumen von 1 gr Luft bei 0° und 1 Atm. Druck gleich 773·3 cm^3, der Druck von 1 Atm. ist gleich dem Gewicht (in gr) einer Quecksilbersäule von 76 cm Höhe um 1 cm^2 Fläche, also gleich

$$76 \cdot 13{\cdot}596 \cdot 981 \frac{\text{Dynen}}{cm^2},$$

mithin

$$A = 2871000 \left(\frac{gr \cdot cm^2}{sec^2 \cdot C^0}\right).$$

Wir nehmen, wenn nichts anderes gesagt ist, die zuerst angeführten Einheiten, und untersuchen das Verhalten von 1 Kilo des Gases.

2) Von den drei Grössen p, v, T, welche in dem MARIOTTE-GAY LUSSAC'schen Gesetz vorkommen, können zwei beliebig verändert werden, die dritte ist dann durch das Gesetz bestimmt. Wir nehmen zunächst v und T als unabhängige Variable. Bezeichnen wir also die innere Energie des Gases mit U, die Entropie des Gases mit S, so sind U und S Functionen von v und T. Wir nehmen ferner an, dass dem System von aussen eine gewisse positive oder negative Wärmemenge δQ zugeführt wird und dass das Gas nach aussen eine gewisse Arbeit leisten kann. Dazu wollen wir zunächst speciell annehmen, dass das Gas immer sich gegen einen Druck ausdehnen soll, der seinem eigenen Druck gleich ist. Dann ist der ganze Arbeitsprocess umkehrbar. Ebenso wollen wir annehmen, dass die Wärmemengen, die dem Gase zugeführt werden, aus Reservoiren stammen, die dieselbe Temperatur haben, wie sie das Gas in jedem Falle hat. Dann ist der Vorgang auch in Bezug auf die Wärmeübergänge umkehrbar, und wir können den zweiten Hauptsatz direkt in der Form der Gleichung, nicht der Ungleichung anwenden. Die beiden Hauptsätze liefern nun, wenn v um dv, und T um dT sich ändern

$$\delta Q = \frac{dU}{\partial T} dT + \left(\frac{\partial U}{\partial v} + p\right) dv$$

$$\delta Q = T\left(\frac{\partial S}{\partial T} dT + \frac{\partial S}{\partial v} dv\right).$$

Aus der Gleichsetzung dieser Ausdrücke erhalten wir

$$\frac{\partial U}{\partial T} = T\frac{\partial S}{\partial T}$$
$$\frac{\partial U}{\partial v} + p = T\frac{\partial S}{\partial v}.$$

Bilden wir die Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right),$$

so erhalten wir

$$\frac{1}{T}\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial^2 U}{\partial v \partial T} + \frac{\partial p}{\partial T}\right) - \frac{1}{T^2}\left(\frac{\partial U}{\partial v} + p\right)$$

oder

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial v} + p\right).$$

Da nun $p = \frac{RT}{v}$ ist, so ergiebt sich als erste Folgerung

$$\frac{\partial U}{\partial v} = 0.$$

Die innere Energie eines idealen Gases ist unabhängig vom Volumen. Sie hängt also nur von der Temperatur ab. Ein Kilo Gas von der Temperatur T hat immer dieselbe Energie, ob es einen grossen oder einen kleinen Raum einnimmt. Da für constantes v die erste Gleichung in

$$\delta Q_v = \frac{\partial U}{\partial T} dT$$

übergeht, wo δQ_v die Wärmemenge bedeutet, welche man bei constantem Volumen 1 Kilo des Gases zuführen muss, um die Temperatur desselben um dT zu erhöhen, so ersieht man, dass

$$\frac{\partial U}{\partial T} = C_v$$

die specifische Wärme des Gases bei constantem Volumen ist (mechanisch gemessen), und die erste Gleichung geht also über in

$$\delta Q = C_v dT + p dv = C_v dT + \frac{RT}{v} dv \qquad (1)$$

Führt man statt v ein $\frac{RT}{p}$, also

$$dv = \frac{R dT}{p} - \frac{RT}{p^2} dp, \qquad (2)$$

so wird

$$\delta Q = C_v dT + R dT - \frac{RT}{p} dp.$$

Für $p = const$, also $dp = 0$, erhält man hieraus

$$\delta Q_p = (C_v + R) dT,$$

woraus man ersieht, dass $C_v + R$ gleich C_p, der specifischen Wärme bei constantem Druck, ist:

$$C_p = C_v + R.$$

Diese Gleichung enthält den wichtigen Satz, dass für jedes ideale Gas die Differenz $C_p - C_v$ absolut constant, unabhängig von Temperatur und Druck ist. Die Grössen C_p und C_v sind hierin, wie alle Wärmemengen,

mechanisch gemessen. Bezeichnet man die beiden specifischen Wärmen im gewöhnlichen Wärmemaass mit c_p und c_v, so ist

$$C_p = Jc_p, \qquad C_v = Jc_v$$

und man erhält

$$J = \frac{R}{c_p - c_v}.$$

Diese Gleichung war die erste, aus welcher das mechanische Wärmeäquivalent von R. MAYER berechnet wurde (s. o. pag. 397 und 405).

Da c_v nicht direkt beobachtbar ist, wohl aber

$$k = \frac{c_p}{c_v},$$

so schreibt sich diese Gleichung auch

$$J = \frac{Rk}{c_p(k-1)}.$$

Wenn man endlich in dem Ausdruck für δQT ersetzt durch $\frac{pv}{R}$, also einführt

$$dT = \frac{p\,dv + v\,dp}{R} = \frac{p\,dv + v\,dp}{C_p - C_v},$$

so wird

$$\delta Q = C_v \frac{p\,dv + v\,dp}{C_p - C_v} + p\,dv = \frac{C_p}{R} p\,dv + \frac{C_v}{R} v\,dp. \tag{3}$$

Die drei so erhaltenen Ausdrücke 1, 2, 3 für δQ sind ganz gleichwerthig

$$\delta Q = C_v dT + RT\frac{dv}{v}$$

$$\delta Q = C_p dT - RT\frac{dp}{p}$$

$$\delta Q = \frac{C_p}{R} p\,dv + \frac{C_v}{R} v\,dp.$$

3) Um endliche Veränderungen des Gases, die dabei zuzuführenden Wärmemengen und die dabei geleisteten Arbeiten zu betrachten, muss man zwischen den bisher als unabhängig von einander angenommenen zwei Variblen eine Beziehung festsetzen. Erst dann ist die Veränderung fest bestimmt und erst dann lassen sich die Gleichungen überhaupt integriren.

Die wichtigsten solchen Veränderungen sind folgende:

a) Erwärmung des Gases bei constantem Volumen V von T_1 bis T_2.

Die dazu nöthige Wärmemenge ergiebt sich aus 1), wenn man $dv = 0$ setzt und integrirt

$$Q = C_v(T_2 - T_1).$$

Die dabei geleistete Arbeit $W = \int p\,dv$ ist $= 0$.

Der Druck ändert sich von $p_1 = \frac{RT_1}{V}$ bis $p_2 = \frac{RT_2}{V}$.

Da $dU = C_v dT$ ist, so ist, wenn man C_v als constant annimmt

$$U_2 - U_1 = C_v(T_2 - T_1).$$

Die ganze Wärmemenge Q wird also zur Erhöhung der inneren Energie des Gases verbraucht.

b) Erwärmung des Gases bei constantem Druck P von T_1 bis T_2.

Das Volumen des Gases ist im Anfang $v_1 = \frac{RT_1}{P}$, am Ende $\frac{RT_2}{P}$. Die zur Erwärmung nöthige Wärmemenge ergiebt sich aus (2)

$$Q = C_p(T_2 - T_1).$$

Die äussere Arbeit ist

$$W = P\int_{v_1}^{v_2} dv = R(T_2 - T_1).$$

Von der Wärmemenge Q wird der Theil $C\ (T_2 - T_1)$ zur Erhöhung der inneren Energie des Gases, der andere Theil $(C_p - C_v)(T_2 - T_1)$ zur Leistung der äusseren Arbeit verbraucht.

c) Isotherme Ausdehnung des Gases vom Volumen v_1 bis zum Volumen v_2 bei der Temperatur T.

Der Druck ist im Anfang $p_1 = \frac{RT}{v_1}$, am Ende $p_2 = \frac{RT}{v_2}$.

Die nothwendige Wärmemenge ergiebt sich aus (1), wenn man $dT = 0$ setzt, zu

$$Q = RT\int_{v_1}^{v_2}\frac{dv}{v} = RT\,log\,\frac{v_2}{v_1}.$$

Die dabei von dem Gase nach aussen geleistete Arbeit ist

$$W = \int_{v_1}^{v_2} p\,dv = RT\int_{v_1}^{v_2}\frac{dv}{v} = RT\,log\,\frac{v_2}{v_1}.$$

Die ganze Wärmemenge Q wird also in Arbeit verwandelt, was selbstverständlich ist, da sich die innere Energie U bei constanter Temperatur dabei nicht ändert.

d) Aenderung des Zustands des Gases ohne Wärmezufuhr oder Wärmeentziehung.

Statt von vornherein eine Beziehung zwischen zwei der Variablen p, v, T festzusetzen, kann man auch dadurch eine wichtige Beziehung erhalten, dass man annimmt, es solle bei der Veränderung des Gases Wärme nicht zugeführt, noch entzogen werden. Solche Veränderungen und die dadurch entstehenden Beziehungen zwischen p, v, T nennt man adiabatische Veränderungen. Die Beziehung zwischen den beiden unabhängigen Variablen lässt sich aus jeder der 3 Gleichungen (1) (2) (3) entnehmen, wenn man in ihnen $\delta Q = 0$ setzt. Sie sind, wenn man wieder $\frac{C_p}{C_v} = k$ setzt, folgende

$$C_v\,dT + (C_p - C_v)T\frac{dv}{v} = 0 \quad \text{oder} \quad (k-1)\frac{dv}{v} + \frac{dT}{T} = 0$$

$$C_p\,dT - (C_p - C_v)T\frac{dp}{p} = 0 \quad \text{oder} \quad k\frac{dT}{T} - (k-1)\frac{dp}{p} = 0$$

$$C_p p\,dv + C_v - v\,dp = 0 \quad \text{oder} \quad k\frac{dv}{v} + \frac{dp}{p} = 0.$$

Integrirt geben diese Gleichungen

$$T \cdot v^{k-1} = const$$

$$\frac{T^k}{p^{k-1}} = const$$

$$pv^k = const.$$

Jede von diesen Gleichungen folgt aus der anderen, wenn man aus der Gleichung $pv = RT$ die dritte Variable durch die beiden anderen ausdrückt.

Bei jeder solchen adiabatischen Veränderungen ändern sich also zu gleicher Zeit p, v und T.

Wird ein Gas adiabatisch von V_1 bis V_2 ausgedehnt und hat es ursprünglich den Druck P_1 und die Temperatur T_1, so hat es am Ende den Druck

$$P_2 = P_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^k$$

und die Temperatur

$$T_2 = T_1 \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1}.$$

Die bei einer adiabatischen Aenderung dem System zugeführte Wärme ist der Definition nach $Q = 0$. Die bei derselben geleistete äussere Arbeit ist

$$W = \int_{V_1}^{V_2} p\,dv = P_1 V_1^k \int_{V_1}^{V_2} \frac{dv}{v^k} = \frac{P_1 V_1^k}{k-1} \left(\frac{1}{V^{k-1}}\right)_{V_2}^{V_1}$$
$$= \frac{P_1 V_1}{k-1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1}\right].$$

Die innere Energie nimmt bei der adiabatischen Ausdehnung des Systems ab; es wird nämlich

$$U_2 - U_1 = C_v(T_2 - T_1) = C_v T_1 \left[\left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1} - 1\right].$$

Da nun $C_p - C_v = R$, also $C_v = \frac{R}{k-1}$ und $RT_1 = P_1 V_1$ ist, so ist

$$U_1 - U_2 = \frac{P_1 V_1}{k-1}\left[1 - \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{k-1}\right] = W.$$

Die Abnahme der inneren Energie ist also gleich der geleisteten Arbeit, die ganze Arbeit wird auf Kosten der inneren Energie geleistet.

Da bei adiabatischen Processen dem System keine Wärme zugeführt wird, so ändert sich auch die Entropie nicht, denn es ist $dS = \frac{dQ}{T}$. Adiabatische umkehrbare Processe sind also zugleich isotropische Processe. Dies gilt nicht mehr für nicht umkehrbare, adiabatische Processe (s. pag. 435).

Es ist nur noch nöthig, die Aenderung der Entropie eines Gases in den verschiedenen Fällen zu untersuchen.

a) Bei der Erwärmung des Gases bei constantem Volumen ist $\delta Q = C_v dT$, also $dS = C_v \frac{dT}{T}$ und daher

$$S_2 - S_1 = C_v \log \frac{T_2}{T_1}.$$

b) Bei der Erwärmung des Gases bei constantem Druck ist entsprechend

$$dS = C_p \frac{dT}{T}, \quad \text{also} \quad S_2 - S_1 = C_p \log \frac{T_2}{T_1}.$$

c) Bei isothermer Ausdehnung des Gases ist

$$S_2 - S_1 = \frac{Q}{T} = R \log \frac{V_2}{V_1}.$$

4) So wie wir oben in 4 Fällen gewisse Beziehungen zwischen den beiden vorher unabhängigen Variablen festgesetzt haben, um den Weg festzulegen, auf

dem die Gasmasse einen Process ausführen soll, so können wir noch beliebige andere festsetzen. Diese lassen sich stets in eine der 3 Formen bringen.

$$f_1(p, v) = 0 \qquad f_2(v, T) = 0 \qquad f_3(p, T) = 0,$$

wo f_1, f_2, f_3 bekannte Functionen sind. Dann lassen sich die Differentialgleichungen stets integriren, weil sie totale sind.

5) Die in den obigen Gleichungen auftretende Constante k, das Verhältniss der specifischen Wärme eines Gases bei constantem Druck zu der bei constantem Volumen lässt sich durch Anwendung der obigen Formeln auf besondere Experimente bestimmen. Am einfachsten ist die Berechnung derselben, wenn das mechanische Wärmeäquivalent und die specifische Wärme c_p bekannt angenommen werden. Dann ergiebt sich ja k aus der Formel

$$J(c_p - c_v) = R$$

nämlich

$$k - 1 = \frac{R}{Jc_p}.$$

Doch wird diese Formel bisher besser zur Berechnung von J benutzt (s. o. pag. 405).

Eine direkte experimentelle Methode hat RÖNTGEN[1]) angewendet, indem er eine in ein Gefäss eingeschlossene grössere Luftmasse plötzlich ausdehnte oder comprimirte und die entstehende Temperaturerhöhung maass. Solche plötzliche Aenderungen sind angenähert adiabatische, weil während der kurzen Zeit der Aenderung die Wärme nicht oder nur in sehr geringem Betrage in die Gasmasse eintreten kann. Je grösser die Gasmasse ist, desto eher ist dabei der adiabatische Vorgang erfüllt. RÖNTGEN fand auf diese Weise $k = 1{\cdot}405$.

Die Temperaturerhöhungen, die eine Gasmasse durch adiabatische Compression erhält, sind sehr bedeutend. Aus der Formel

$$T_2 v_2^{k-1} = T_1 v_1^{k-1}$$

ergiebt sich, bei $k - 1 = 0{\cdot}405$, dass wenn

$\frac{v_1}{v_2}$	gleich	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{10}$	ist
$T_2 - T_1$	gleich	90°	209°	429 C.°	wird.

Auf dieser adiabatischen Compression von Luftmassen beruht auch die starke Erwärmung der Luft beim Föhnwind. Derselbe entsteht dadurch, dass eine grössere Luftmasse rasch von den Gipfeln der Alpen in die Ebene herabsinkt. Bei dieser Compression entsteht adiabatisch eine Temperaturerhöhung. Auch die Trockenheit des Föhns ist aus dieser Erklärung abzuleiten.

Die dritte und am meisten benutzte Methode zur Bestimmung von k für Gase beruht auf der Ermittelung der Schallgeschwindigkeit in dem Gase. Ist nämlich ρ die Dichtigkeit des Gases und p der Druck, so beweist die Aerodynamik, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit von Wellenbewegungen von kleiner Amplitude bestimmt wird durch

$$w = \sqrt{\frac{dp}{d\rho}}.$$

Wäre nun der Zusammenhang zwischen p und ρ hierbei derjenige, den das MARIOTTE'sche Gesetz bei constanter Temperatur ergiebt (da $\rho = \frac{1}{v}$ ist)

[1]) RÖNTGEN, POGG. Ann. 141, pag. 552. 1870; 148, pag. 580. 1873.

$$\frac{p}{\rho} = const,$$

so wäre

$$\frac{dp}{d\rho} = \frac{p}{\rho} = pv = RT.$$

und

$$w = \sqrt{RT}.$$

Aber bei den Schallschwingungen herrscht nicht überall gleiche Temperatur. Vielmehr wird bei jeder Verdichtung das Gas höhere Temperatur, bei jeder Verdünnung das Gas niedere Temperatur bekommen, weil die Schallschwingungen so rasch vor sich gehen, dass weder genügend Wärme von aussen zu- oder nach aussen abströmen kann, noch dass die Temperaturdifferenzen in den Verdichtungs- und Verdünnungsstellen sich ausgleichen können. Die Schallbewegungen finden also adiabatisch statt und der Zusammenhang zwischen p und ρ ist, da

$$pv^k = const$$

ist

$$\frac{p}{\rho^k} = const,$$

also

$$\frac{dp}{d\rho} = const \cdot k\rho^{k-1} = k\frac{p}{\rho}.$$

Mithin ist

$$w = \sqrt{k\frac{p}{\rho}} = \sqrt{kpv} = \sqrt{kRT}.$$

Misst man also die Schallgeschwindigkeit w, und kennt man die Constante des MARIOTTE'schen Gesetzes (d. h. die Dichtigkeit des Gases) und die Temperatur, so berechnet sich k aus der Gleichung

$$k = \frac{w^2}{RT}.$$

Die Schallgeschwindigkeit in Gasen kann man am bequemsten und sehr genau mittelst der Methode der KUNDT'schen Staubfiguren messen und auf diese Weise sind die meisten Werthe von k bestimmt. Luft, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff haben die gleichen Werthe von k, nämlich ca. 1·41. Andere zweiatomige Gase, wie Chlor, Brom, haben den Werth 1·33. Das einatomige Quecksilbergas hat den Werth $k = 1{\cdot}67$, und auch das neu entdeckte Argon soll den Werth $k = 1{\cdot}67$ haben, woraus nach der kinetischen Gastheorie zu schliessen ist, dass es wie Quecksilber ein einatomiges Molekül besitzt. Alle diese Werthe von k sind nach der zuletzt angegebenen Methode der Schallgeschwindigkeit ermittelt worden.

6) Im Vorhergehenden haben wir stets angenommen, dass das Gas umkehrbare Processe ausführt. Diese haben uns Eigenschaften des Gases kennen gelehrt, nämlich die Eigenschaft, dass $\frac{\partial U}{\partial v} = 0$ ist. Diese Eigenschaft ist unabhängig davon, ob das Gas nun wirklich einen umkehrbaren Process ausführt. Durch die blosse Möglichkeit eines umkehrbaren Processes ergeben sich aus dem zweiten Hauptsatz hier und in allen folgenden Fällen Beziehungen zwischen den Eigenschaften der Körper und diese sind ganz unabhängig davon, ob ein solcher umkehrbarer Process nun wirklich ausgeführt wird, oder sogar davon, ob er überhaupt ausführbar ist — was er streng genommen niemals ist.

Bei den nicht umkehrbaren Processen bleiben also diese so ermittelten Beziehungen bestehen. Was sich bei den nicht umkehrbaren Processen ändert,

ist in jedem Falle nur der Betrag der zugeführten Wärme und der Betrag der geleisteten Arbeit, die nun je nach den Umständen ganz verschieden sein können. Gültig bleibt auch für jeden nicht umkehrbaren Process, dass

$$\delta Q = dU + \delta W$$

ist, als Ausdruck des Satzes der Erhaltung der Energie. Dagegen ist nicht mehr richtig der Satz, dass

$$\int \frac{\delta Q}{T} = 0$$

ist, für einen Kreisprocess. Vielmehr zeigt sich stets, dass, wenn man die wirklich zugeführten Wärmemengen mit der Temperatur des Systems, bei der es sie aufgenommen hat, dividirt, dass dann für den ganzen Process

$$\int \frac{\delta Q}{T} < 0$$

ist. Um nicht umkehrbare Processe zu behandeln, hat man also folgendes zu thun: 1) Man hat diejenigen Eigenschaften des Systems zu benutzen, welche aus den idealen umkehrbaren Processen sich ergeben, und welche, wie gesagt, unabhängig von dem wirklichen Process sind, und man hat 2) nur den ersten stets gültigen Hauptsatz anzuwenden, um entweder bei gegebener Arbeit die Wärmemenge, oder bei gegebener Wärmemenge die Arbeit zu berechnen, welche bei dem nicht umkehrbaren Process auftreten. Hat man so die Wärmemengen δQ und die zugehörigen Temperaturen des Systems bestimmt, so wird die Summation $\sum \frac{\delta Q}{T}$, als Probe genommen, immer einen negativen Werth ergeben.

7) Wir wollen zwei Beispiele von nicht umkehrbaren Processen berechnen, die sich beide auf Versuche von Joule beziehen. Der erste bezieht sich darauf, dass Joule[1]) in einen Recipienten Luft auf den Druck von 22 Atm. brachte und diese dann in die Atmosphäre ausströmen liess. Der Recipient befand sich in einem Calorimeter. Damit die ausströmende Luft ihre Temperatur möglichst beibehielt, strömte sie zunächst durch ein langes Schlangenrohr, welches in dem Calorimeter lag. So erfuhr die ganze Luftmasse zugleich mit dem Calorimeter nur eine sehr kleine Abkühlung, welche gemessen wurde. Bezeichnet P den Atmosphärendruck, v das Anfangsvolumen des Gases (bei 22 Atm.), V das Endvolumen des Gases (bei Atmosphärendruck), so bestand die ganze nicht umkehrbare Arbeit in diesem Processe darin, dass sich das Gas gegen P ausgedehnt hat. Dieser Process ist nicht umkehrbar, weil der Druck im Recipienten in jedem Moment grösser war, als der Druck der Atmosphäre. Die von dem Gase geleistete Arbeit ist also kleiner, als sie hätte sein können. Sie beträgt nur, wenn V das Endvolumen, v das Anfangsvolumen ist

$$P(V-v).$$

Der erste Hauptsatz liefert nun die Gleichung

$$Q = U_2 - U_1 + P(V-v).$$

Da die Temperatur des Gases nahezu unverändert bleibt, so ist $U_1 - U = 0$, und daher

$$Q = P(V-v),$$

oder, wenn man Q calorisch misst,

$$JQ = P(V-v),$$

woraus Joule die Zahl J bestimmte.

[1]) Joule, Das mechanische Wärmeäquivalent, übersetzt von Sprengel, pag. 56, siehe oben pag. 400.

Wenn wir das Gas auf umkehrbarem Wege bei der Temperatur T von seinem ursprünglichen Druck p und dem Volumen v auf den Enddruck P und zum Endvolumen V gebracht hätten, so wäre die dazu nöthige Wärmemenge

$$Q' = \int_v^V p\,dv = RT\int_v^V \frac{dv}{v} = RT\log\frac{V}{v}.$$

Die Aenderung der Entropie ist also dabei

$$S_2 - S_1 = R\log\frac{V}{v},$$

während bei dem wirklich ausgeführten, nicht umkehrbaren Process

$$\frac{Q}{T} = \frac{P(V-v)}{T} = \frac{PV}{T}\left(1 - \frac{v}{V}\right) = R\left(1 - \frac{v}{V}\right)$$

ist. Da $\left(1 - \frac{v}{V}\right) < \log\frac{V}{v}$ so sieht man, dass

$$\frac{Q}{T} < S_2 - S_1.$$

Bei einem geschlossenen Process, bei dem man das Gas auf umkehrbarem Wege auf den Anfangsdruck und das Anfangsvolumen zurückführen würde, wäre also

$$\int\frac{\delta Q}{T} = \frac{Q}{T} - \frac{Q'}{T} < 0$$

wie es sein soll.

8) Diese Versuche von Joule scheinen experimentell zu bestätigen, dass die Gleichung $\frac{\partial U}{\partial v} = 0$ thatsächlich für die Luft gültig sei, dass die Luft also streng dem Mariotte-Gay Lussac'schen Gesetz folgt. Falls Abweichungen von derselben stattfanden, so musste sich bei diesen Versuchen zeigen, dass die blosse Volumenveränderung eines Gases bei constanter Temperatur eine grössere Wärmemenge in Anspruch nimmt, als sie zur Leistung der äusseren Arbeit erforderlich ist, oder dass trotz der Zufuhr der zur Leistung der Arbeit erforderlichen Wärmemenge doch noch eine Temperaturerniedrigung des Gases eintritt.

Versuche dieser Art haben Joule und Thomson[1]) angestellt. Sie liessen einen Luftstrom stationär durch ein Rohr strömen, in welchem ein Wattepfropf so angebracht war, dass derselbe den Durchgang der Luft verzögerte, dass also vor und hinter dem Wattepfropf eine Druckdifferenz vorhanden war, die, wenn die ganze Strömung stationär verlief, ebenfalls stationär war. Bei den einzelnen Versuchen, bei denen hinter dem Wattepfropf der Druck $P = 1$ Atm. herrschte, war vor dem Pfropf der Druck $p = 1{\cdot}43$; $2{\cdot}26$; $8{\cdot}18$ Atm. Es wurde nun thatsächlich beobachtet, dass hinter dem Pfropf die Temperatur der Luft etwas niedriger war, als vor demselben, nämlich in den drei Versuchen um $0{\cdot}108°$; $0{\cdot}363°$; $1{\cdot}10°$ C. Da der Vorgang stationär ist, alle Temperaturen constant bleiben, so wird im Ganzen nur diejenige Arbeit geleistet, welche dazu nöthig ist, um die Luft aus dem Zustand vor den Pfropf in den Zustand hinter den Pfropf zu bringen. Die Arbeit, die dazu nöthig ist, um die lebendige Kraft des strömenden Gases zu ändern, da es hinter dem Pfropf eine andere lebendige Kraft als vor demselben hat, ist bei den vorhandenen Geschwindigkeiten so klein, dass sie zu vernachlässigen

[1]) Thomson und Joule, Phil. Trans. 1854, pag. 321; 1862, pag. 579.

ist. Bezeichnen wir das Volumen der Gewichtseinheit des Gases vor dem Pfropf mit v, hinter dem Pfropf mit V, so ist also die gesammte (für jede strömende Gewichtseinheit) zu leistende Arbeit

$$PV - pv.$$

Vor dem Pfropf möge die Temperatur t, hinter dem Pfropf T herrschen. Ist U_1 die Energie von einem Kilo Gas vor dem Pfropf, U_2 hinter dem Pfropf, so liefert der erste Hauptsatz die Gleichung

$$Q = U_2 - U_1 + PV - pv.$$

Nehmen wir an, dass die Aenderungen von p, v, T alle unendlich klein seien, so wird diese Gleichung

$$\delta Q = dU + d(pv).$$

Nun ist, wenn wir Druck und Temperatur als unabhängige Variable nehmen

$$dU = \frac{\partial U}{\partial p}\,dp + \frac{\partial U}{\partial T}\,dT.$$

Da nun die beiden Hauptsätze ergeben

$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T} + p\frac{\partial v}{\partial T}\right) = \frac{\partial S}{\partial T}$$
$$\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial p} + p\frac{\partial v}{\partial p}\right) = \frac{\partial S}{\partial p},$$

so erhält man durch Bildung der Gleichung

$$\frac{\partial}{\partial p}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial T} + p\frac{\partial v}{\partial T}\right)\right] = \frac{\partial}{\partial T}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial U}{\partial p} + p\frac{\partial v}{\partial p}\right)\right]$$

den Ausdruck

$$\frac{\partial U}{\partial p} = -T\frac{\partial v}{\partial T} - p\frac{\partial v}{\partial p}.$$

Ferner ist (s. o. pag. 410)

$$\frac{\partial U}{\partial T} = C_p - p\frac{\partial v}{\partial T},$$

so dass wir haben

$$dU = \left(C_p - p\frac{dv}{dT}\right)dT - \left(T\frac{dv}{dT} + p\frac{dv}{dp}\right)dp. \qquad (1)$$

Nun ist die Wärmemenge, die unserem System von aussen zugeführt wird, gleich Null, die ganze Arbeit wird auf Kosten der inneren Energie geleistet, d. h. es ist

$$dU = -d(pv) = -v\,dp - p\left(\frac{dv}{dp}\,dp + \frac{dv}{dT}\,dT\right). \qquad (2)$$

Setzt man die rechten Seiten beider Gleichungen einander gleich, so erhält man

$$C_p dT - T\frac{dv}{dT}dp = -v\,dp$$

also

$$\frac{dT}{dp} = \frac{1}{C_p}\left(T\frac{dv}{dT} - v\right).$$

Falls das Gas dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz genau folgen würde, wäre

$$T\frac{dv}{dT} = \frac{R}{p}T = v,$$

also

$$\frac{dT}{dp} = 0.$$

Es würde also keine Temperaturänderung bei der Druckänderung dp auftreten. In Wirklichkeit trat bei den Versuchen von JOULE und THOMSON eine solche auf, und diese beweisen daher direkt, dass die Luft und die Kohlensäure, mit denen sie experimentirten, Abweichungen vom MARIOTTE-GAY LUSSAC'schen Gesetz, schon bei den Druckintervallen, von denen hier die Rede ist, aufweisen.

Die Temperaturerniedrigung ergab sich experimentell der Druckerniedrigung proportional (bei einer und derselben Temperatur). Es war nämlich bei der Temperatur 17°

$$\frac{dT}{dp} = 0{\cdot}2502;\ 0{\cdot}2637;\ 0{\cdot}2439;\ 0{\cdot}2881;\ 0{\cdot}2606;\ 0{\cdot}2531;\ 0{\cdot}2568.$$

Bei höheren Temperaturen wurde diese Grösse kleiner und zwar umgekehrt proportional dem Quadrat der absoluten Temperatur, so dass man als Resultat der Versuche schreiben kann

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\alpha}{T^2}.$$

worin α eine Constante ist, nämlich $\alpha = 0{\cdot}28\ (273)^2$ für Luft, und $\alpha = 1{\cdot}39\ (273)^2$ für Kohlensäure[1]).

Man könnte aus diesem Werth von $\frac{dT}{dp}$ die wirkliche Zustandsgleichung der Gase herleiten, wenn man C_p als constant ansieht. Dann hat man nämlich die Differentialgleichung

$$T\frac{dv}{dT} - v = \frac{C_p \alpha}{T^2},$$

woraus folgt

$$\frac{v}{T} = -\frac{C_p \alpha}{3}\frac{1}{T^3} + const.$$

Wenn für $T = \infty$

$$\frac{v}{T} = \frac{R}{p}$$

sein soll, so ergiebt sich

$$v = \frac{RT}{p} - \frac{\beta}{T^2}$$

wo β eine Constante ist.

Indess ist die Constanz von α ebenso wenig sicher, wie die von C_p, und daher ist diese Zustandsgleichung ohne hervorragenden Werth. Weiter unten werden wir sehen, dass man aus der VAN DER WAALS'schen Formel die JOULE-THOMSON'schen Werthe erhalten kann[2]).

Die Abkühlung, die ein Gas erfährt, wenn es von höherem Druck durch einige Oeffnungen auf niederen Druck übergeführt wird, ist in sehr geistreicher Weise von LINDE[3]) neuerdings benutzt worden, um die Verflüssigung der Luft zu bewirken. Da nach den JOULE'schen Versuchen die Abkühlung pro Atmosphäre Druckunterschied etwa $\frac{1}{4}$ Grad beträgt, so bringt LINDE zunächst die Luft auf 25 Atm. in einen Recipienten und lässt sie durch ein Drosselventil in einen Raum austreten, in dem Luft von 5 Atm. ist. Dadurch kühlt sich die ausgetretene Luft um etwa 5° ab. Diese abgekühlte Luft lässt er aber sofort continuirlich der neu hinzuströmenden Luft (von 25 Atm.) entgegenströmen, indem er einen

---

[1]) S. weiter NATANSON, WIED. Ann. 31, pag. 502. 1887.

[2]) S. weiter LEMOINE, Journ. de phys. (2) 9, pag. 99. 1890. — NATANSON, WIED. Ann. 31, pag. 502. 1887. — SCHILLER, WIED. Ann. 40, pag. 149. 1890.

[3]) Siehe SCHRÖTER, Zeitschrift des Vereins deutscher Ingenieure 39, pag. 1157. 1895.

Gegenstromapparat anwendet, der aus zwei ineinander gelegten Röhren von 100 *m* Länge und 10 bezw. 4 *cm* Durchmesser besteht. Durch die innere strömt die comprimirte Luft zu, durch die äussere strömt die schon abgekühlte, expandirte Luft zurück. Dadurch wird bewirkt, dass die neue Luft, wenn sie an den Hahn ankommt, schon um ca. 5° kälter ist, und durch das Ausströmen wieder um 5°, also im Ganzen um 10° abgekühlt wird. So geht der Process also continuirlich weiter und die Luft wird immer weiter abgekühlt, bis sie schliesslich flüssig wird. Es gelingt so, grosse Quantitäten Luft flüssig zu machen und es wird auch eine Vorrichtung angebracht, welche gestattet, in Folge der verschiedenen Verdampfungsgeschwindigkeit, den Sauerstoff vom Stickstoff zu trennen.

II. Feste und flüssige homogene Körper.

9) Die beiden Hauptsätze, angewendet auf das Verhalten von homogenen Körpern, wenn diesen Wärme zugeführt oder entzogen wird, und wenn sie durch Ausdehnung oder Compression Arbeit leisten oder gewinnen, geben wieder Beziehungen zwischen den thermischen und mechanischen Eigenschaften der Körper. Diese Beziehungen werden abgeleitet aus der Betrachtung umkehrbarer Processe, die man mit den Körpern ausführen kann. Sie sind aber unabhängig von dieser Umkehrbarkeit, und gelten allgemein.

Um diese Beziehungen zu finden, nehmen wir zunächst an, dass wir die Gewichtseinheit (1 Kilo) eines homogenen festen oder flüssigen Körpers (Metall, Wasser etc.) haben, dass auf der Oberfläche desselben der Druck p überall senkrecht angreift, und dass der Zustand des Körpers von zwei Variablen, die wir zunächst unbestimmt als x und y bezeichnen wollen, abhängt. Setzen wir, wie oben pag. 439, die Wärmemenge δQ, welche dem Körper zugeführt werden muss, wenn sich x um dx und y um dy ändert,

$$\delta Q = M dx + N dy,$$

so liefern die beiden Hauptsätze die Doppel-Gleichungen

$$M = \frac{U}{\partial x} + p \frac{\partial v}{\partial x} = T \frac{\partial S}{\partial x}$$

$$N = \frac{\partial U}{\partial y} + p \frac{\partial v}{\partial y} = T \frac{\partial S}{\partial y},$$

also durch passende Differentiation

$$\frac{\partial M}{\partial y} - \frac{\partial N}{\partial x} = \frac{p}{y} \frac{v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial y} \tag{1}$$

$$\frac{\partial M}{\partial y} - \frac{\partial N}{\partial x} = \frac{\partial S}{\partial x} \frac{\partial T}{\partial y} - \frac{\partial S}{\partial y} \frac{\partial T}{\partial x} = \frac{1}{T} \left(M \frac{\partial T}{\partial y} - N \frac{\partial T}{\partial x} \right) \tag{2}$$

und durch Gleichsetzung der rechten Seiten

$$M \frac{\partial T}{\partial y} - N \frac{\partial T}{\partial x} = T \left(\frac{\partial p}{\partial y} \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial p}{\partial x} \frac{\partial v}{\partial y} \right). \tag{3}$$

Nehmen wir speciell an, das x und y zwei von den drei Grössen p, v, T sind, durch welche der Zustand des Körpers bestimmt sei, so haben wir folgende Gleichungen

I. Setzen wir

$$x = T \qquad y = v.$$

Aus

$$\delta Q = M dT + N dv$$

folgt, dass $M = C_v$ ist, wo C_v die specifische Wärme des Körpers bei constantem Druck ist.

Die Gleichung (3) liefert

$$-N = -T\frac{\partial p}{\partial T}.$$

Es wird also

$$\delta Q = C_v dT + T\frac{dp}{dT}dv. \tag{4}$$

Die ersten beiden Gleichungen liefern übereinstimmend

$$\frac{\partial C_v}{\partial v} = T\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}. \tag{5}$$

II. Setzen wir

$$x = T \qquad y = p,$$

so folgt aus

$$\delta Q = MdT + Ndp$$

dass $M = C_p$ ist, wo C_p die specifische Wärme bei constantem Druck ist.

Die Gleichung 3 liefert

$$-N = T\frac{\partial v}{\partial T}.$$

Es wird also

$$\delta Q = C_p dT - T\frac{dv}{dT}. \tag{6}$$

Die ersten beiden Gleichungen ergeben

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = -T\frac{\partial^2 v}{T^2}. \tag{7}$$

III. Setzen wir

$$x = v \qquad y = p,$$

so liefert die Gleichung (3)

$$M\frac{\partial T}{\partial p} - N\frac{\partial T}{\partial v} = T, \tag{8}$$

während die beiden ersten Gleichungen liefern

$$\frac{\partial M}{\partial p} - \frac{\partial N}{\partial v} = 1. \tag{9}$$

Die in diesen 3 Systemen auftretenden 6 Differentialquotienten

$$\frac{\partial v}{\partial T},\ \frac{\partial p}{\partial T},\ \frac{\partial p}{\partial v},\ \frac{\partial T}{\partial v},\ \frac{\partial v}{\partial p},\ \frac{\partial T}{\partial p}$$

sind ausführlicher folgendermaassen zu schreiben.

Da bei der Bildung von $\frac{\partial v}{\partial T}$ die dritte Variable p als constant zu betrachten ist, so ist ausführlich

$$\frac{\partial v}{\partial T} = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,$$

wenn man durch den angehängten Index bezeichnet, dass die betreffende Grösse bei der Bildung des Differentialquotienten constant erhalten bleibt.

Die 6 Differentialquotienten sind also, ausführlich geschrieben, folgende:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p,\ \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v,\ \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T,\ \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p,\ \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T,\ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v.$$

Da nun immer eine Variable constant bleibt, so ist

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p}$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_v}$$

$$\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}.$$

Diese Differentialquotienten haben aber einfache physikalische Bedeutung.

Die Grösse $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ ist gleich dem Verhältniss der Volumenzunahme des Körpers (bei constantem Druck) zu der Temperaturzunahme, die sie bedingt. Ist also α der thermische Ausdehnungscoëfficient des Körpers, d. h. wird gesetzt

$$v = v_0 (1 + \alpha t) = v_0 [1 + \alpha (T - 273°)],$$

so ist

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = v_0 \alpha$$

und v_0 ist das Volumen des Körpers bei $t = 0°$ und dem Druck p. Entsprechend ist die Grösse $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$ gleich dem Verhältniss einer Volumenzunahme zu einer Druckzunahme, die sie bedingt (bei constanter Temperatur). Bezeichnen wir also mit $\varkappa$ den Compressibilitätscoëfficenten des Körpers, d. h. setzen wir

$$v = V_0 (1 - \varkappa p),$$

so ist

$$\frac{\partial v}{\partial p} = - V_0 \varkappa,$$

wo V_0 das Volumen des Körpers bei $p = 1$ Atm. und der beliebigen Temperatur T ist.

Endlich ist die Grösse $\left(\frac{dp}{dT}\right)_v$ gleich der Zunahme des Druckes, den der Körper bei constantem Volumen ausübt, wenn die Temperatur um dT steigt. Man kann diese Grösse bis auf eine Constante als den Pressungscoëfficienten des Körpers b bezeichnen. Es ist nämlich

$$p = p_0 (1 + bt),$$

also

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = p_0 b .$$

Um die Grössen v_0, V_0, p_0 nicht in den Rechnungen immer mitzuführen, wollen wir die drei Grössen α', $\varkappa'$, b' einführen, von denen die ersten beiden den auf die Volumeneinheit des Körpers bezogenen Ausdehnungs- resp. Compressibilitätscoëfficienten bedeuten, während die letztere den auf die Druckeinheit bezogenen Pressungscoëfficienten bedeutet.

Die drei Grössen α', $\varkappa'$, b' stehen aber in einer Beziehung zu einander. Da nämlich allgemein

$$dv = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p dT$$

ist, so ist bei constantem Volumen

$$0 = \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T dp_v + \left(\frac{dv}{dr}\right)_p dT_v$$

also

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = - \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T}$$

oder

$$b' = \frac{\alpha'}{\varkappa'} . \qquad (10)$$

Tragen wir nun diese Werthe in die Gleichungen 4 und 6 ein, so wird

$$\delta Q = C_v dT + Tb' dv \tag{11}$$
$$\delta Q = C_p dT - T\alpha' dp, \tag{12}$$

wozu wir als dritte Gleichung noch durch Elimination von dT erhalten

$$\delta Q = \frac{T}{C_p - C_v}(b' C_p dv + \alpha' C_v dp). \tag{13}$$

Man ersieht aus dieser Gleichung. dass im obigen Fall III die Grössen M und N in Gleichung 8 und 9 die Bedeutung haben

$$M = \frac{TC_p}{C_p - C_v} b' \qquad N = \frac{TC_v}{C_p - C_v} \alpha'. \tag{14}$$

Wenden wir die Gleichung 12 auf den Fall an, dass der Körper constantes Volumen behält, so schreibt sie sich

$$\delta Q_v = C_p dT_v - T\alpha' dp_v,$$

woraus sich ergiebt, da

$$\frac{\delta Q_v}{dT_v} = C_v \text{ und } \left(\frac{dp}{dT}\right)_v = b'$$

ist

$$C_p - C_v = T\alpha' b' = T\frac{\alpha'^2}{\varkappa}. \tag{15}$$

Diese Gleichung giebt allgemein die Differenz der specifischen Wärmen für einen beliebigen Körper.

In dem Fall eines idealen Gases, das der Gleichung $pv = RT$ genügt, ist

$$\alpha' = \left(\frac{dv}{dT}\right)_p = \frac{R}{p}, \quad \varkappa = -\left(\frac{dv}{dp}\right)_T = \frac{RT}{p^2},$$

also

$$C_p - C_v = \frac{T\alpha'^2}{\varkappa} = R,$$

wie es sein soll (oben pag. 460).

Durch Zuhilfenahme der Gleichung (15) schreibt sich die Gleichung (13) folgendermaassen

$$\delta Q = \frac{C_p}{\alpha'} dv + \frac{C_v}{b'} dp, \tag{16}$$

also ist in Gleichung (14)

$$M = \frac{C_p}{\alpha'} \quad N = \frac{C_v}{b'}. \tag{17}$$

Daher liefert die Gleichung (9), in der M und N die hier ermittelten Werthe haben

$$\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{C_p}{\alpha'}\right) - \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{C_v}{b'}\right) = 1, \tag{18}$$

während die Gleichung (8) dasselbe ergiebt, wie die Gleichung (15)[1]).

10) Aus diesen Betrachtungen ergeben sich also folgende allgemein gültigen Gleichungen zwischen den thermischen und mechanischen Coëfficienten von beliebigen Körpern.

---

[1]) Weiteres s. PHILIPS, Compt. rend. 86, pag. 1290, 1351. 1878. LEVY, ib. pag. 1391. 1878, und eine lange Discussion zwischen LEVY, BOLTZMANN, H. F. WEBER, CLAUSIUS, DE SAINT VENANT. MASSIEU in Compt. rend. 87. 1878. — Ferner DAHLANDER, Ofvers. Vet. Akad. Handlingar 1882, No. 4, Beibl. 7, pag. 447. — WARBURG, Compt. rend. des travaux de la Soc. Helv. des sc. nat. Bull. 1892, pag. 9.

$$b' = \frac{\alpha'}{\varkappa'}. \tag{10}$$

$$C_p - C_v = T\frac{\alpha'^2}{\varkappa'} \tag{15}$$

$$\frac{\partial C_v}{\partial v} = T\frac{\partial b'}{\partial T} \tag{5}$$

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = -T\frac{\partial \alpha'}{\partial T} \tag{7}$$

$$\frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{C_p}{\alpha'}\right) - \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{C_v}{b'}\right) = 1. \tag{18}$$

So wie wir aus der Gleichung (12), indem wir sie auf constantes Volumen angewendet haben, den Werth von $C_p - C_v$ ermittelt haben, können wir auch aus ihr, indem wir sie auf eine beliebige andere, constant zu erhaltende Grösse x anwenden, den Werth der specifischen Wärme des Körpers für dieses constante x, nämlich C_x erhalten. Es ist nämlich dann

$$\delta Q_x = C_p dT_x - T\alpha' dp_x$$

also, da $\frac{\partial Q_x}{dT_x} = C_x$ ist

$$C_p - C_x = T\alpha'\left(\frac{dp}{dT}\right)_x. \tag{19}$$

Ebenso ergiebt sich aus Gleichung (11)

$$C_x - C_v = Tb'\left(\frac{dv}{dT}\right)_x. \tag{20}$$

Die Gleichung (19) lässt sich z. B. anwenden, um die spcifische Wärme von Wasser zu berechnen, auf welches stets ein Druck von solcher Grösse ausgeübt wird, dass das Wasser sich immer auf dem Gefrierpunkt befindet. Da die Experimente von J. THOMSON gezeigt haben, dass die Gefriertemperatur des Eises sich pro Atmosphäre um 0·0078° erniedrigt, so ist

$$\left(\frac{dp}{dT}\right) = -\frac{10333}{0{\cdot}0078}$$

und daher, da

$$C_x = C_p - T\alpha'\left(\frac{dp}{dT}\right)_x$$

$$C_x = C_p - 273\,\frac{10333}{0{\cdot}0078}\,0{\cdot}000000061 = 0{\cdot}945,$$

da $\alpha' = -\,0{\cdot}000000061$ ist.

Für Eis von 0° ist $\alpha' = +\,0{\cdot}000000166$, also, wenn seine specifische Wärme mit K bezeichnet wird

$$K_x = K_p + \frac{10333}{0{\cdot}0078}\cdot 273\cdot 0{\cdot}000000166 = 0{\cdot}631,$$

während $K_p = 0{\cdot}480$ ist.

11) Die drei Gleichungen, die wir abgeleitet haben

$$\delta Q = C_v dT + Tb' dv$$
$$\delta Q = C_p dT - T\alpha' dp$$
$$\delta Q = \frac{C_p}{\alpha'} dv + \frac{C_v}{b'} dp$$

ergeben nun für jede endliche Veränderung des Körpers die zu dieser Veränderung nöthige Wärmemenge, wenn wieder der Weg der Veränderung angegeben ist, d. h. wenn eine Gleichung zwischen zweien der drei Variablen

p, v, T gegeben ist. Man kann so nach der Wärmemenge fragen, die dem Körper bei constantem Druck oder bei constanter Temperatur u. s. w. zugeführt werden muss, um eine bestimmte Veränderung hervorzubringen.

Man kann aber auch den Körper adiabatisch verändern, dann ändern sich zu gleicher Zeit Druck, Temperatur und Volumen. Bezeichnen wir solche Veränderungen, weil sich dabei die Entropie S nicht ändert, falls sie umkehrbar sind, durch angehängte S, so bestehen die 3 Gleichungen

$$0 = C_v dT_S + T b' dv_S \qquad \text{oder} \qquad \left(\frac{dv}{dT}\right)_S = -\frac{C_v}{T b'}$$

$$0 = C_p dT_S - T\alpha' dp_S \qquad \text{oder} \qquad \left(\frac{dp}{dT}\right)_S = \frac{C_p}{T\alpha'}$$

$$0 = \frac{C_p}{\alpha'} dv_S + \frac{C_v}{b'} dp_S \qquad \text{oder} \qquad \left(\frac{dv}{dp}\right)_S = -\frac{C_v}{C_p}\frac{\alpha'}{b'}.$$

Führt man in diese Gleichungen für $C_p - C_v$ den Werth $T\alpha' b'$ ein, und bedenkt, dass $\left(\frac{dv}{dT}\right)_S$ den isentropischen Ausdehnungscoëfficienten α_S, ebenso $\left(\frac{dp}{dT}\right)_S$ den isentropischen Pressungscoëfficienten b_S, und $-\left(\frac{dv}{dp}\right)_S$ den isentropischen Compressibilitätscoëfficienten $\varkappa_S$ bedeuten und setzt man auch hier $\frac{C_p}{C_v} = k$, so erhält man die drei Gleichungen

$$\alpha_S = -\frac{\alpha'}{k-1}$$

$$b_S = \frac{b' k}{k-1}$$

$$\varkappa_S = \frac{\varkappa'}{k}.$$

Da k der Sache nach grösser als 1 ist, so haben b_S und $\varkappa_S$ dasselbe Vorzeichen, wie b' und $\varkappa'$, aber das Vorzeichen von α_S ist entgegensetzt dem von α'. D. h., wenn ein Körper einen positiven Ausdehnungscoëfficienten hat, so wird bei adiabatischer (plötzlicher) Ausdehnung seine Temperatur erniedrigt, und wenn ein Körper einen negativen Ausdehnungscoëfficienten hat, so wird bei adiabatischer Ausdehnung seine Temperatur erhöht; bei adiabatischer Compression findet im ersten Fall Erwärmung, im zweiten Abkühlung statt.

Der zweite Fall ist z. B. bei Wasser von 0°, bei Jodsilber, bei Kautschuk vorhanden; der erste bei den meisten anderen Körpern.

Experimente über $\left(\frac{dT}{dp}\right)_S$ haben in grossem Maasstabe Creelmann und Crocket[1]), ferner Burton und Marshall[2]) angestellt.

12) Diese Temperaturänderung lässt sich auch quantitativ bestimmen. Aus der Gleichung

$$\delta Q = C_p dT - T\alpha' dp$$

ergiebt sich, dass im Falle adiabatischer (plötzlicher) Aenderung

$$C_p dT = T\alpha' dp$$

ist. Nehmen wir also etwa einen drahtförmigen Körper und hängen an diesen plötzlich ein Gewicht G an, welches pro cm^2 der Fläche einen Zug $Z = \frac{G}{q}$

[1]) Creelmann und Crocket, Proc. Roy. Soc. Edinb. 13, pag. 311. 1884—85.

[2]) Burton und Marshall, Proc. Roy. Soc. 50, pag. 130. 1891.

ausübt (wo q der Querschnitt ist), so ist $dp = -Z$. Die zugehörige Temperaturerhöhung $dT = \vartheta$ ist dann

$$\vartheta = -\frac{T\alpha'}{C_p} Z.$$

Da C_p hier mechanisch gemessen, also $C_p = Jc_p$ ist, wo c_p die gewöhnliche specifische Wärme ist, so ergiebt sich

$$\vartheta = -\frac{T\alpha'}{Jc_p} Z.$$

Diese Formel heisst die THOMSON'sche Formel, da sie von diesem zuerst[1]) abgeleitet ist. Ist der lineare Ausdehnungscoëfficient des Körpers α und bezeichnet l_0 diejenige Länge des Körpers, welche das Gewicht 1 hat, also $w = \frac{1}{l}$ das Gewicht der Längeneinheit des Körpers, so ist

$$\alpha' = l_0 \alpha = \frac{\alpha}{w}$$

und die Formel geht über in

$$\vartheta = -\frac{T\alpha}{Jc_p w} Z.$$

Diese Formel wurde zuerst von JOULE[2]) experimentell geprüft. Sie ergab qualitativ richtige Resultate, indem z. B. Kautschuk sich entgegengesetzt verhielt, wie Metalle, aber sie gab quantitativ nicht vollkommene Resultate. Noch stärker waren die Differenzen, die EDLUND[3]) bei einer erneuten experimentellen Untersuchung fand. Diese Differenzen, aber beruhten darauf, dass die verschiedenen in die Formel eingehenden Grössen nicht an demselben Material gemessen waren. Als HAGA[4]) alle Grössen direkt an demselben Material maass, ergab sich die Formel quantitativ genau richtig. Die Probe darauf besteht darin, dass man alle Grössen ϑ, T, α, c_p, w misst und dann das mechanische Wärmeäquivalent J daraus berechnet. Ergiebt sich dieses richtig, so ist die Formel bestätigt, und sie bietet dann eben ein neues Mittel, um die Zahl J zu bestimmen.

HAGA führte Messungen an einem Stahldraht und einem Neusilberdraht aus. Die einzelnen von ihm gemessenen Grössen sind folgende:

1) Stahldraht	2) Neusilberdraht
$\vartheta = 0{\cdot}1047$	$\vartheta = 0{\cdot}1405$
$\alpha = 0{\cdot}00001156$	$\alpha = 0{\cdot}00000134$
$T = 273 + 17 = 290$	$T = 273 + 16{\cdot}2 = 289{\cdot}2$
$P = 21{\cdot}715\ kgr$	$P = 17{\cdot}134\ kgr$
$w = 0{\cdot}014053\ kgr$	$w = 0{\cdot}014849\ kgr$
$c_p = 0{\cdot}1130$	$c_p = 0{\cdot}0962$

Daraus ergiebt sich

$J = 437{\cdot}8$	$J = 428{\cdot}1$

also in guter Uebereinstimmung mit den richtigen Werthen zu J.

13) Die oben entwickelten Formeln (5), (7), (8), (10), (15) gelten natürlich nicht blos für feste und flüssige, sondern auch für gasförmige Körper. Für ideale Gase liefern sie aber nichts Neues, wohl aber für Gase, die vom idealen Zustand abweichen.

---

[1]) W. THOMSON, Edinb. Trans. 20, pag. 283. 1883.

[2]) JOULE, Phil. Trans. 149, pag. 91. 1859.

[3]) EDLUND, POGG. Ann. 126, pag. 539. 1865.

[4]) HAGA, WIED. Ann. 15, pag. 1. 1882.

Bei idealen Gasen, bei denen $pv = RT$ ist, haben die drei Coëfficienten α', b', $\varkappa'$ folgende Werthe

$$\alpha' = \left(\frac{dv}{dT}\right)_p = \frac{R}{p} = \frac{v}{T}$$
$$\varkappa' = -\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = \frac{RT}{p^2} = \frac{v}{p}$$
$$b' = \left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \frac{R}{v} = \frac{p}{T}.$$

In der That ist $b' = \frac{\alpha'}{\varkappa'}$ [Formel (10)].

Dass $C_p - C_v = T\frac{\alpha'^2}{k} = R$ ist (Formel 15), wurde schon oben gezeigt.

Die Gleichung (5) liefert

$$\frac{\partial C_v}{\partial v} = T\frac{\partial b'}{\partial T} = T\left(\frac{d^2 p}{dT^2}\right)_v = 0. \tag{20}$$

Die Gleichung (7) liefert

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = -T\frac{d\alpha'}{dT} = -T\left(\frac{d^2 v}{dT^2}\right)_p = 0. \tag{21}$$

Die Gleichung (18) liefert, da nach (20) C_v von v und nach (21) C_p von p unabhängig ist

$$C_p \frac{\partial}{\partial p}\left(\frac{1}{\alpha'}\right) - C_v \frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{1}{b'}\right) = 1$$
$$\frac{C_p}{\alpha'^2}\frac{\partial \alpha'}{\partial p} - \frac{C_v}{b'^2}\frac{\partial b'}{\partial v} = -1$$

oder

$$\frac{C_p}{\alpha'^2}\frac{R}{p^2} - \frac{C_v}{b'^2}\frac{R}{v^2} = 1.$$

Das ist wieder $C_p - C_v = R$.

14) Falls man aber wirkliche Gase untersucht, die vom MARIOTTE-GAY-LUSSAC-schen Gesetz abweichen, so geben die Gleichungen direkte Anhaltspunkte für die Aenderungen von C_p mit dem Druck und von C_v mit dem Volumen, vorausgesetzt, dass man die Zustandsgleichung der Gase kennt. Nehmen wir an, dass die Gase dem VAN DER WAALS'schen Gesetze folgen

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

so lassen sich die drei Coëfficienten direkt, wenn auch zum Theil etwas mühsam, berechnen.

Der Pressungscoëfficient wird

$$b' = \left(\frac{dp}{dT}\right)_v = \frac{R}{v - b} - \frac{a}{v^2}.$$

Um die beiden anderen Coëfficienten zu berechnen, müssten wir die cubische Gleichung auflösen.

$$v^3 - v^2\left(b + \frac{RT}{p}\right) + \frac{av}{p} - \frac{ab}{p} = 0$$

und daraus $\frac{dv}{db}$ und $\frac{dv}{dT}$ bilden.

Leichter bilden sich die Werthe

$$\left(\frac{dT}{dv}\right)_p = \frac{1}{\alpha'} = \frac{1}{R}\left[p - \frac{v}{v^2} + \frac{2vb}{v^3}\right]$$
$$\left(\frac{dp}{dv}\right) = -\frac{1}{\varkappa'} = -\frac{RT}{(v-b)^2} + \frac{2a}{v^3},$$

wodurch α' und $\varkappa'$ als Functionen von v dargestellt sind.

Die Gleichung

$$C_p - C_v = T\frac{\alpha'^2}{\varkappa'}$$

liefert dann

$$C_p - C_v = \frac{R^3T^2}{\left(p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}\right)^2(v-b)^2} - \frac{2aR^2T}{v^3\left(p - \frac{a}{v^2} + \frac{2ab}{v^3}\right)^3}.$$

Nehmen wir zunächst an, dass a sehr klein sei, so dass es vernachlässigt werden kann, so erhalten wir

$$(C_p - C_v)_{a=0} = \frac{R^3T^2}{p^2(v-b)^2}$$

und da in diesem Falle $p(v-b) = RT$ ist, erhalten wir wiederum

$$(C_p - C_v)_{a=0} = R,$$

wo aber R jetzt einen etwas anderen Werth hat, als bei einem idealen Gase. Nehmen wir nämlich als Volumeinheit des Gases dasjenige, welches es bei 1 Atm. und 273° hat, so ist im Fall eines idealen Gases

$$R \cdot 273 = 1,$$

während in unserem Fall, für $a = 0$, ist.

$$R \cdot 273 = 1 - b.$$

In zweiter Linie nehmen wir $b = 0$ an, dann wird

$$(C_p - C_v)_{b=0} = \frac{R^3T^2}{\left(p - \frac{a}{v^2}\right)^2v^2} - \frac{2aR^2T}{v^3\left(p - \frac{a}{v^2}\right)^2} = \frac{R^2T}{\left(p - \frac{a}{v^2}\right)^2v^2}\left(RT - \frac{2a}{v}\right).$$

Da nun jetzt $RT = pv + \frac{a}{v}$, also $RT - \frac{2a}{v} = v\left(p - \frac{a}{v^2}\right)$ ist, so wird

$$(C_p - C_v)_{b=0} = \frac{R^2T}{v\left(p - \frac{a}{v^2}\right)} = \frac{R^2T}{RT - \frac{2a}{v}} = \frac{R}{1 - \frac{2a}{RTv}} = R\left(1 + \frac{2a}{RTv}\right)$$

und wir sehen, dass $C_p - C_v$ nicht constant, sondern von Volumen und Temperatur abhängig ist.

Zusammenfassend können wir setzen, wenn a und b kleine Werthe haben, in erster Annäherung

$$C_p - C_v = R\left(1 + \frac{2a}{RTv}\right). \tag{22}$$

(Aehnliche Betrachtungen s. bei VAN DER WAALS[1]).

Da b' nur von v abhängig ist, so ist [Gleichung (5)]

$$\frac{\partial C_v}{\partial v} = T\frac{db'}{dT} = T\left(\frac{d^2p}{dT^2}\right)_v = 0,$$

also C_v auch hier von v unabhängig.

[1]) VAN DER WAALS, Contimität, pag. 77.

Dagegen ist [Gleichung (7)]

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = -T\frac{d\alpha'}{dT} = -T\left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p$$

nicht gleich 0. Setzen wir (bei constantem T)

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = \frac{\partial C_p}{\partial v}\frac{dv}{\partial p} \text{ und } \frac{\partial C_v}{\partial p} = \frac{\partial C_v}{\partial v}\frac{\partial v}{\partial p} = 0$$

und benutzen, dass nach Gleichung (22)

$$\frac{\partial C_p}{\partial v} = -\frac{2a}{Tv^2}$$

ist, so ergiebt sich

$$\frac{\partial C_p}{\partial p} = \frac{2a}{Tv^2}\varkappa' = \frac{2a}{Tv^2}\frac{1}{\frac{2a}{v^3} - \frac{RT}{(v-b)^2}}.$$

Numerische Ausführungen dieser Formeln dürften ganz interessante Resultate liefern.

15) Auch der oben angeführte JOULE-THOMSON'sche Versuch (pag. 467) lässt sich aus der VAN DER WAALS'schen Formel für die Abweichung der Gase vom MARIOTTE'schen Gesetz sogar quantitativ berechnen[1]). Die Grösse $\frac{a}{v^2}$ stellt nämlich den durch die inneren Kräfte erzeugten Druck dar. Bei der Ausdehnung eines Gases von v_2 auf v_1 wird also eine potentielle Energie erzeugt.

$$\int_{v_1}^{v_2}\frac{a}{v^2}dv = a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right).$$

Ist nun bei dem JOULE-THOMSON'schen Versuch der Druck vor dem Pfropfen p_2 und das Volumen v_2, Temperatur T_2, hinter dem Pfropfen p_1, v_1, T_1, so bestehen die beiden Gleichungen:

$$p_2v_2 + \frac{a}{v_2} - bp_2 - \frac{ab}{v_2^2} = RT_2$$

$$p_1v_1 + \frac{a}{v_1} - bp_1 - \frac{ab}{v_1^2} = RT_1.$$

Die Arbeitsdifferenz $p_2v_2 - p_1v_1$, auf die es ankommt, ergiebt sich daraus

$$p_2v_2 - p_1v_1 = R(T_2 - T_1) + b(p_2 - p_1) - a\left(\frac{1}{v_2} - \frac{1}{v_2}\right) + ab\left(\frac{1}{v_2^2} - \frac{1}{v_1^2}\right).$$

Vernachlässigen wir ab und setzen

$$\frac{1}{v_2} = \frac{p_2}{RT_2} \text{ und } \frac{1}{v_1} = \frac{p_1}{RT_2},$$

wobei wir im letzten Ausdruck T_2 statt T_1 gesetzt haben, so wird

$$p_2v_2 - p_1v_1 = -R(T_1 - T_2) + \left(\frac{a}{RT_2} - b\right)(p_1 - p_2).$$

Dies ist die Leistung äusserer Arbeit durch die Ausdehnung. Ausserdem wird noch die potentielle Energie vermehrt um

$$a\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_2}\right) = \frac{a}{RT_2}(p_1 - p_2).$$

Durch die Leistung dieser Arbeit kühlt sich das Gas bei v_2 um $T_2 - T_1$ Grade ab. Ist also c_v die specifische Wärme bei constanten Volumen, so ist die abgegebene Wärmemenge

$$c_v(T_1 - T_2).$$

[1]) VAN DER WAALS, l. c., pag. 115.

Also haben wir

$$Jc_v(T_1 - T_2) = -R(T_1 - T_2) + \left(\frac{2a}{RT_2} - b\right)(p_1 - p_2).$$

Da nun in erster Annäherung $Jc_v + R = Jc_p$ ist, so wird

$$Jc_p(T_1 - T_2) = \left(\frac{2a}{RT_2} - b\right)(p_1 - p_2).$$

Da für Luft in diesen Einheiten $a = 0{\cdot}002312$, $b = 0{\cdot}001970$, $c_p = 0{\cdot}2377$ ist, so wird

$$T_1 - T_2 = 0{\cdot}265\,(p_1 - p_2),$$

oder

$$\frac{dT}{dp} = 0{\cdot}265.$$

In der That fand JOULE bei 17° nahezu denselben Werth für $\frac{dT}{dp}$. Bei Kohlensäure wäre nach der Rechnung zu erwarten $\frac{\partial T}{\partial p} = 0{\cdot}9$, während JOULE dafür 1·05 fand, was immerhin auf eine Ungenauigkeit der VAN DER WAALS'schen Formel schliessen lässt[1]).

III. Verdampfung von einfachen Flüssigkeiten.

1) Die allgemeinen Gleichungen.

16) Es sei ein System gegeben, welches aus w-Kilo einer Flüssigkeit und x-Kilo des Dampfes dieser Flüssigkeit bestehe. Der Dampf sei irgendwo ausserhalb der Flüssigkeit erzeugt worden und möge mit ihr in Berührung gebracht werden. Dieses System sei auf der Temperatur T gehalten und nehme dabei ein Volumen v ein. Wir wollen zunächst untersuchen, unter welchen Umständen dieses System im Gleichgewicht ist, d. h. bei welchen Werthen von x und w keine Flüssigkeit mehr verdampft, resp. kein Dampf mehr condensirt wird. Der gesammte Druck, unter dem das System (in dem abgegrenzten Volumen v) steht, sei p. Es ist das zugleich der Druck des Dampfes. Wir bezeichnen das thermodynamische Potential von einem Kilo Flüssigkeit mit Φ_w. das von einem Kilo Dampf mit Φ_x. Sowohl Φ_w wie Φ_x sind Functionen von p und T. Das thermodynamische Potential des ganzen Systems ist dann

$$\Phi = w\Phi_w + x\Phi_x.$$

Wenn die Flüssigkeitsmenge dx in Dampf übergeht, so ändert sich das thermodynamische Potential um $d\Phi$. Es wird nämlich dann

$$\Phi + d\Phi = (w - dx)\Phi_w + (x + dx)\Phi_x,$$

also

$$d\Phi = (\Phi_x - \Phi_w)dx.$$

Da Φ_x und Φ_w beide Functionen des herrschenden Druckes p und der herrschenden Temperatur T sind, so kann $\Phi_x - \Phi_w \gtreqless 0$ sein. Da aber bei jeder möglichen Veränderung Φ nur abnehmen darf, also $d\Phi$ negativ sein muss, so ergiebt sich folgendes:

1) Ist $\Phi_x - \Phi_w > 0$, so muss dx negativ sein, d. h. es kann dann nicht Flüssigkeit verdampfen, sondern umgekehrt, es muss sich Dampf condensiren.

2) Ist $\Phi_x - \Phi_w < 0$, so muss dx positiv sein. In diesem Fall muss also Flüssigkeit verdampfen.

---

[1]) S. darüber auch BOUTY, J. de phys. (2) 8, pag. 20. 1889; SCHILLER, WIED. Ann. 40, pag. 149. 1890.

3) Ist $\Phi_x - \Phi_w = 0$, so kann dx positiv oder negativ sein, ohne dass Φ sich ändert. Dann ist also ein Gleichgewichtszustand zwischen Dampf und Flüssigkeit vorhanden.

Die Gleichung $\Phi_x - \Phi_w = 0$ ist ausführlicher geschrieben

$$\Phi_x(p\,T) - \Phi_w(p\,T) = 0$$

oder

$$p = f(T),$$

d. h. im Gleichgewichtszustand des Systems ist der Druck p nur eine Function von T. Diesen Druck nennt man den Druck des gesättigten Dampfes. Wir bezeichnen ihn zum Unterschied von Drucken überhitzter Dämpfe mit P. Die Gleichung $\Phi_x - \Phi_w = 0$ giebt also die Dampfspannungscurve der betreffenden Flüssigkeit an. Stellt man die Werthe von $\Phi_x - \Phi_w$ für alle Werthe von p und T als Punkte einer Ebene dar, bezogen auf die Coordinatenaxen der p als Ordinaten, und der T als Abscissen, so trennt die Curve $\Phi_x - \Phi_w = 0$ die ganze Ebene in zwei Theile. In dem einen Theil ist $\Phi_x - \Phi_w > 0$, in dem anderen $\Phi_x - \Phi_w < 0$. Gehen wir von einem Punkte der Grenzcurve aus nach oben, so kommen wir zu einem Punkte, welcher dasselbe T aber grösseres p, etwa $p + dp$ hat. Für diesen ist also, wenn wir die auf die Grenzcurve bezogenen Grössen durch einen Strich darüber charakterisiren:

$$\Phi_x - \Phi_w = \Phi_x(p + dp,\ T) - \Phi_w(p + dp,\ T) = \overline{\Phi_x} - \overline{\Phi_w} + dp\left(\overline{\frac{\partial \Phi_x}{\partial p}} - \overline{\frac{\partial \Phi_w}{\partial p}}\right)$$
$$= \left(\overline{\frac{\partial \Phi_x}{\partial p}} - \overline{\frac{\partial \Phi_w}{\partial p}}\right) dp.$$

Nun ist (nach pag. 447) $\overline{\frac{\partial \Phi_x}{\partial p}} = s$, $\overline{\frac{\partial \Phi_w}{\partial p}} = \sigma$, wenn wir unter s das Volumen von 1 Kilo gesättigtem Dampf, unter σ das Volumen von 1 Kilo Flüssigkeit verstehen. Man bezeichnet s als das specifische Volumen des Dampfes, σ als das specifische Volumen der Flüssigkeit. Da $s - \sigma$ positiv ist, so ist also oberhalb der Grenzcurve $\Phi_x - \Phi_w$ positiv, unterhalb negativ. D. h. oberhalb kann nur Dampf sich condensiren, unterhalb nur Flüssigkeit verdampfen. Gehen wir ebenso von einem Punkte der Grenzcurve aus nach rechts, so bleibt p constant, aber aus T wird $T + dT$. Der dort vorhandene Werth von $\Phi_x - \Phi_w$ ist also:

$$\Phi_x - \Phi_w = \overline{\Phi_x} - \overline{\Phi_w} + \left[\overline{\frac{\partial \Phi_x}{\partial T}} - \left(\overline{\frac{\partial \Phi_w}{\partial T}}\right)\right] dT.$$

Da nun $\overline{\frac{\partial \Phi_x}{\partial T}} = -S_x$, $\overline{\frac{\partial \Phi_w}{\partial T}} = -S_w$ ist (pag. 447), wo S_x und S_w die Entropien von 1 Kilo Dampf und 1 Kilo Flüssigkeit sind, so ist rechts von der Curve

$$\Phi_x - \Phi_w = -dT(S_x - S_w).$$

$S_x - S_w$ ist aber die Zunahme der Entropie beim Uebergang von 1 Kilo Flüssigkeit in Dampfform. Bezeichnen wir die zu diesem Uebergang nöthige zuzuführende Wärme mit ρ, so ist ρ die Verdampfungswärme der Substanz (bei dem betreffenden T resp. P) und nach dem zweiten Hauptsatz ist

$$S_x - S_w = \frac{\rho}{T},$$

also ist rechts

$$\Phi_x - \Phi_w = -\frac{\rho}{T} dT.$$

Da ρ positiv ist, ist also rechts $\Phi_x - \Phi_w < 0$, links grösser als Null, und jede Veränderung, die rechts möglich ist, besteht in Condensation. Gehen wir auf der Grenzcurve selbst weiter um dP und dT, so ist

$$\Phi_x - \Phi_w = 0,$$

also

$$\left(\frac{\partial \Phi_x}{\partial p} - \frac{\partial \Phi_w}{\partial p}\right) dP + \left(\frac{\partial \Phi_x}{\partial T} - \frac{\partial \Phi_w}{\partial T}\right) dT = 0.$$

oder

$$(s - \sigma)\, dP - \frac{\rho}{T} dT = 0,$$

also

$$\rho = T(s - \sigma)\frac{dP}{dT}.$$

Wir haben in dieser Gleichung einen Zusammenhang zwischen der Verdampfungswärme der Substanz, und den Grössen s, σ, $\frac{dP}{dT}$. Dieselbe Gleichung lässt sich natürlich auch aus den CLAUSIUS'schen Formeln ableiten.

17) Zu dem Zweck betrachten wir ein System, welches aus 1 Kilo der ganzen Substanz besteht, von welcher x-Kilo dampfförmig, also $1 - x$ Kilo flüssig seien. Wir nehmen als Resultat der obigen Entwickelung an, dass der Druck P des gesättigten Dampfes nur abhängig von der Temperatur, also insbesondere unabhängig von dem Volumen ist. Es sei die Substanz in einen Raum gebracht, dessen Volumen verändert werden kann. Dann ist auch x veränderlich. T und x seien die beiden unabhängigen Variablen. Setzen wir dann die zugeführte Wärmemenge δQ wieder

$$\delta Q = M dT + N dx,$$

so bedeutet $M = \frac{\delta Q_x}{dT}$ die specifische Wärme der Substanz bei constant erhaltener Dampfmenge. Es ist also, um diese specifische Wärme einzuführen, nöthig, die Temperatur des Systems zwar um dT zu erhöhen, zugleich aber dafür zu sorgen — durch Veränderung des Volumens — dass x dabei constant bleibt. Da sich diese specifische Wärme des Systems aus denen der Bestandtheile zusammensetzt, so schreiben wir:

$$M = (1 - x) C_x + x H_x,$$

wo C_x die specifische Wärme der Flüssigkeit, und H_x die des Dampfes — bei constantem x — ist. Es wird dann

$$M = x(H_x - C_x) + C_x.$$

Die andere Grösse N ist diejenige Wärmemenge, welche man bei constanter Temperatur dem System zuführen muss, um die Menge $dx = 1$ Kilo Flüssigkeit in Dampf zu verwandeln. Es ist also $N = \rho$, wo ρ die Verdampfungswärme der Flüssigkeit ist. Das Volumen des ganzen Systems bestimmt sich, wenn wir mit s das specifische Volumen des Dampfes, mit σ das der Flüssigkeit bezeichnen, zu

$$v = (1 - x)\sigma + xs = x(s - \sigma) + \sigma.$$

Die beiden Doppelgleichungen aus den beiden Hauptsätzen lauten nun

$$M = \frac{\partial U}{\partial T} + P\frac{\partial v}{\partial T} = T\frac{\partial S}{\partial T}$$

$$N = \frac{\partial U}{\partial x} + P\frac{\partial v}{\partial x} = T\frac{\partial S}{\partial x}.$$

Daraus folgt, durch Elimination von U, resp. S,

$$\frac{\partial N}{\partial T} - \frac{\partial M}{\partial x} = \frac{\partial P}{\partial T}\frac{\partial v}{\partial x}$$

$$\frac{\partial N}{\partial T} - \frac{\partial M}{\partial x} = \frac{\partial S}{\partial x} = \frac{N}{T}$$

oder durch Eintragung der Werthe

$$\frac{d\rho}{dT} - H_x + C_x = (s - \sigma)\frac{dP}{dT},$$

$$\frac{d\rho}{dT} - H_x + C_x = \frac{\rho}{T}.$$

Durch Combination der beiden Gleichungen folgt dann

$$\rho = T(s - \sigma)\frac{dP}{dT},$$

dieselbe Gleichung, die wir schon oben gefunden hatten.

Sind s, σ, $\frac{dP}{dT}$ experimentell bekannt, so ergiebt sich aus dieser Gleichung ρ. Sie ist aber von CLAUSIUS zuerst dazu benutzt worden, um umgekehrt aus den von REGNAULT gegebenen Werthen von ρ und $\frac{dP}{dT}$ und aus den bekannten Werthen von σ und T vielmehr s, das specifische Volumen des gesättigten Dampfes zu berechnen. Es hat sich dabei gezeigt, dass man auf den gesättigten Dampf nicht das GAY-LUSSAC'sche Gesetz anwenden darf. Würde dieses gelten, so würde

$$\frac{Ps}{T} = const$$

sein. In Wirklichkeit weichen die Werthe von s wesentlich davon ab. Die aus der Formel berechneten Werthe von s sind dann experimentell mehrfach bestätigt worden, zuerst von FAIRBAIRN und TATE[1]), zuletzt von G. BAUER[2]) (s. darüber den Artikel »Dämpfe«).

18) Aus der ersten oder zweiten der obigen Gleichungen lässt sich dann der Werth von Hx entnehmen. Die darin vorkommende Grösse C_α ist etwas abweichend von der gewöhnlichen specifischen Wärme der Flüssigkeit (bei constantem Druck). Nach der pag. 474 angegebenen Formel ist nämlich

$$C_x = C_p - T\alpha'\frac{dP}{dT},$$

wo α' der Ausdehnungscoëfficient der Flüssigkeit ist. Durch Eintragung der Zahlenwerthe sieht man, dass C_x durch C_p ersetzt werden kann. Unbekannt bleibt noch H_x. Da REGNAULT die Gesammtwärme λ einer Flüssigkeit gemessen hat, d. i. diejenige Wärmemenge, welche man der Flüssigkeit zuführen muss, um sie von ihrem Gefrierpunkt a an bis zur Temperatur T zu erwärmen und dort in Dampf zu verwandeln, und da danach

$$\lambda = \rho + \int_a^T C_p dT$$

ist, so ist

$$\frac{d\lambda}{dT} = \frac{d\rho}{dT} + C_p$$

und die obige Gleichung liefert

$$Hx = \frac{d\lambda}{dT} - \frac{\rho}{T}.$$

---

[1]) FAIRBAIRN und TATE, Phil. mag. (4) 21, pag. 230. 1860.

[2]) G. BAUER, WIED. Ann. 55, pag. 184. 1895.

Die Grösse H_x oder besser $h = \frac{H_x}{J}$ bezeichnet man nach dem Vorgang von CLAUSIUS speciell als die specifische Wärme des gesättigten Dampfes. Bei einer Berechnung von H_x aus den von REGNAULT gemessenen Werthen von λ und ρ ergab sich nun zuerst CLAUSIUS die überraschende Thatsache, dass H_x für die meisten Flüssigkeiten und Temperaturen negativ ausfiel.

Es ergab sich z. B. bei Wasser die Grösse $h = \frac{H_x}{J}$, wo J das mechanische Wärmeäquivalent ist, folgendermaassen:

$t =$	0°	40°	100°	160°	200°
$h =$	− 1·908	− 1·538	− 1·130	− 0·832	− 0·672

Ebenso war bei Schwefelkohlenstoff

$t =$	0°	40°	100°	150°
$h =$	− 0·183	− 0·160	− 0·140	− 0·132

Bei Chloroform war

$t =$	0°	100°
$h =$	− 0·1079	− 0·0153

Bei Chlorkohlenstoff

$t =$	0°	100°
$h =$	− 0·0442	− 0·0066

Bei Aceton

$t =$	0°	100°
$h =$	− 0·1482	− 0·0515

Nur bei Aether ergaben sich für h positive Zahlen, nämlich

$t =$	0°	40°	80°	120°
$h =$	+ 0·106	+ 0·126	+ 0·144	+ 0·160

Die negativen Werthe für die specifische Wärme des gesättigten Dampfes haben folgende Bedeutung. Wenn die Temperatur wächst, so wächst der Druck P des gesättigten Dampfes, und das specifische Volumen s nimmt ab. Wenn man also umgekehrt gesättigten Dampf auf kleineres Volumen zusammendrückt, aber dabei soviel Wärme zuführt oder fortnimmt, dass er gerade gesättigt bleibt, so steigt die Temperatur des Dampfes. Da nun h negativ ist, so heisst das, dass man dem Dampf Wärme entziehen, nicht zuführen muss. Wenn man umgekehrt den Dampf sich ausdehnen lässt, so muss man ihm Wärme zuführen, damit er gesättigt bleibt, und dabei sinkt seine Temperatur, so dass h wieder negativ ist. Dieses merkwürdige Resultat forderte zur experimentellen Bestätigung auf. Dieselbe wurde auf einfache Weise von HIRN[1]) gegeben. Wenn man gesättigten Dampf auf ein kleineres Volumen bringt, ohne ihm Wärme zu entziehen, so muss der Dampf überhitzt werden, er kann nicht gesättigt bleiben; und wenn man ihn auf grösseres Volumen bringt, ohne ihm Wärme zuzuführen, so muss sich der Dampf theilweise flüssig niederschlagen. HIRN brachte daher gesättigten Wasserdampf von hohem Druck in ein cylinderförmiges Gefäss, dessen

[1]) HIRN, Bull. de la Soc. industrielle de Mulhouse, pag. 137. 18 .

Enden mit Glasplatten verschlossen waren, und liess den Dampf plötzlich durch Oeffnen eines Hahnes ein grösseres Volumen annehmen. Es zeigte sich in der That, dass dann in dem Cylinder Nebelbildung entstand, d. h. dass sich der Dampf dabei zum Theil flüssig niederschlug.

Da Aether nach den obigen Zahlen ein positives h besitzt, so durfte bei Aetherdampf eine solche Nebelbildung nicht eintreten, wenn man das Volumen vergrösserte, sondern umgekehrt, wenn man, etwa durch einen Stempel, das Volumen verkleinerte. Das war in der That bei Versuchen, die HIRN[1]) darüber anstellte, der Fall. Ebendasselbe fand CAZIN[2]) bei seinen Versuchen.

Da ferner nach den obigen Zahlen h mit wachsender Temperatur negative Werthe giebt, die absolut genommen, immer kleiner werden, so ergiebt sich, dass bei allen Substanzen es eine gewisse Temperatur geben muss, bei der h gleich Null wird. Oberhalb dieser Temperatur würde dann h überall positive Werthe annehmen. Diese Temperatur, die man die Grenztemperatur nennen kann, liegt bei den meisten Flüssigkeiten ziemlich hoch. Sie lässt sich aus der Formel

$$\frac{d\rho}{dT} + C_x - H_x = \frac{\rho}{T}$$

berechnen, wenn man alle Grössen calorisch gemessen denkt und sie dann mit r, c, h bezeichnet, und wenn man dann $h = 0$ setzt

$$\frac{dr}{dT} + c = \frac{r}{T} \quad \text{oder} \quad \frac{d\lambda}{dT} = \frac{r}{T}.$$

Trägt man für λ und r die REGNAULT'schen Werthe ein, so ergiebt sich, dass die Grenztemperatur wäre, bei

Wasser	520°	Chlorkohlenstoff . . .	125°
Alkohol	135°	Chloroform	127°
Benzol	112°	Aether	— 116°.

Der tiefe Werth für diese Grenztemperatur bei Aether erklärt, warum bei gewöhnlichen Temperaturen h dabei positiv ist.

Es muss also z. B. Chloroform unter 127° sich wie Wasser verhalten, d. h. in dem HIRN'schen Apparat bei der Ausdehnung Nebelbildung zeigen, und über 127° muss es sich wie Aether verhalten, d. h. bei der Compression Nebelbildung zeigen. Das ist in der That von CAZIN (l. c.) experimentell gezeigt worden.

19) Nachdem so die Beziehungen zwischen den Grössen ρ, C_x, H_x, s, σ ermittelt sind, kann man jetzt wieder die für alle Processe, umkehrbare und nicht umkehrbare, giltige Gleichung bilden

$$\delta Q = M dT + N dx,$$

welche nun ergiebt

$$J\delta Q = \rho dx + [x(H_x - C_x) + C_x] dT$$

oder wenn man setzt $\rho = Jr$, $H_x = Jh$, $C_x = Jc$

$$\delta Q = r dx + [x(h - c) + c] dT.$$

Diese Gleichung kann man nun wieder auf sehr verschiedene Processe anwenden, je nach den Beziehungen, die man zwischen x und T, oder auch zwischen v und T u. s. w. annimmt. Einige Hauptfälle sind folgende:

a) Die Dampfmenge soll isotherm bei der Temperatur T von x_1 auf x_2 vergrössert werden. Die dazu nöthige Wärmemenge ist

$$Q = r(x_2 - x_1).$$

---

[1]) HIRN, Cosmos 1863.

[2]) CAZIN, Ann. chim. phys. (4) 14. 1868.

Die dabei geleistete Arbeit ist, da allgemein

$$W = \int p\,dv$$

ist, hier, wo p constant $= P$ und $v = x\,(s - \sigma) + \sigma$, also $dv = dx\,(s - \sigma)$ ist

$$W = P\,(s - \sigma)\,(x_2 - x_1).$$

b) Bei constant erhaltener Dampfmenge ($x = m$) soll die Temperatur von T_1 bis T_2 erhöht werden.

Die nöthige Wärmemenge ergiebt sich aus

$$dQ = [m\,(h - c) + c]\,dT$$

durch Integration. Da c nahezu constant und da $h - c = \frac{dr}{dT} - \frac{r}{T}$ ist, so wird

$$Q = m(r_2 - r_1) - m\int_{T_1}^{T_2} \frac{r}{T}\,dT + c(T_2 - T_1).$$

Die äussere Arbeit, die dabei geleistet wird, ist

$$W = \int_{T_1}^{T_2} P\,dv = +\left[Pv\right]_{T_1}^{T_2} - \int_{T_1}^{T_2} v\,\frac{dP}{dT}\,dT$$

$$W = +\left[Pv\right]_{T_1}^{T_2} - m\int_{T_1}^{T_2} (s - \sigma)\,\frac{dP}{dT}\,dT - \sigma\int_{T_1}^{T_2} \frac{dP}{dT}\,dT.$$

Da $(s - \sigma)\,\frac{dP}{dT} = \frac{Jr}{T}$ ist, so wird

$$W = P_2 v_2 - P_1 v_1 - \sigma(P_2 - P_1) - mJ\int_{T_1}^{T_2} \frac{r}{T}\,dT.$$

c) Adiabatische Veränderung des Systems. Dabei ändern sich zu gleicher Zeit x und T und die davon abhängigen Grössen nach bestimmtem Gesetz. Dieses Gesetz soll gesucht werden. Die Gleichung

$$\delta Q = r\,dx + [x\,(h - c) + c]\,dT$$

lässt sich, wenn man für $h - c$ den Werth $\frac{dr}{dT} - \frac{r}{T}$ einführt, folgendermaassen schreiben

$$\delta Q = T d\left(\frac{xr}{T}\right) + c\,dT.$$

Daraus ergiebt sich nebenbei einfach der Werth der Entropie unseres Systems, da

$$dS = \frac{\delta Q}{T} = d\left(\frac{xr}{T}\right) + c\,\frac{dT}{T}$$

ist, also

$$S = S_0 + \frac{xr}{T} + c\,\log T.$$

Bei adiabatischer Veränderung ist $\delta Q = 0$ und der gesuchte Zusammenhang zwischen x und T ist also

$$\frac{xr}{T} + c\,\log T = const,$$

oder

$$\frac{x_2 r_2}{T_2} + c\,\log T_2 = \frac{x_1 r_1}{T_1} + c\,\log T_1.$$

Die bei adiabatischer Veränderung geleistete Arbeit ist, da hierbei

$$Pdv = d[Px(s - \sigma)] - \frac{Jxr}{T} dT = d[Px(s - \sigma) - Jxr) - cdT$$

ist

$$W = x_2[P_2(s - \sigma)_2 - Jr_2] - x_1[P_1(s - \sigma)_1 - Jr_1] - c(T_2 - T_1).$$

HERTZ hat eine interessante graphische Darstellung für die adiabatische Ausdehnung und Temperatur feuchter Luft gegeben, die sich für die Meteorologie sehr fruchtbar erwiesen hat[1]).

Wenn man für den Druck des gesättigten Dampfes in seiner Abhängigkeit von der Temperatur eine der vielen Interpolationsformeln — siehe den Aufsatz »Dämpfe« — einführt, so kann man natürlich für alle in Betracht kommenden Grössen explicite Ausdrücke aufstellen. S. darüber besonders ZEUNER, Technische Thermodynamik II[2]).

20) Man kann natürlich diese Gleichungen auch auf nicht umkehrbare Processe anwenden, da sie nur den ersten Hauptsatz darstellen.

Ein Beispiel einer solchen Anwendung auf nicht umkehrbare Processe ist von HERTZ[3]) gegeben worden. Es sei eine Flüssigkeit, z. B. Quecksilber, gegeben, deren gewöhnliche specifische Wärme C sei. Sie habe die Temperatur T und werde durch Zufuhr von Wärme Q auf die Temperatur T_1 gebracht, wobei ihre Ausdehnung vernachlässigt werde. Dann ist, wenn 1 Kilo vorhanden ist

$$Q = C(T_1 - T).$$

Bei der Temperatur T_1 möge nun die Flüssigkeit in Dampf verwandelt werden — ohne äussere Arbeit — also auf nicht umkehrbarem Wege. Die Verdampfungswärme in diesem Falle (die innere Verdampfungswärme) sei r_i'. Es ist r_i' gleich der gewöhnlichen Verdampfungswärme r abzüglich der gewöhnlich geleisteten äusseren Arbeit. Die zu dieser Verdampfung nothwendige Wärme ist also

$$Q_1 = r_i'.$$

Der Dampf werde nun abgekühlt bis zur Temperatur T — bei constantem Volumen — also ohne äussere Arbeit. Ist c_v die specifische Wärme des Dampfes bei constantem Volumen, so gewinnt man dadurch die Wärme

$$Q_2 = c_v(T_1 - T).$$

Endlich möge der Dampf bei dieser Temperatur sich wieder ohne innere Arbeit, also nicht umkehrbar, ganz niederschlagen. Die dabei gewonnene Wärme ist

$$Q_3 = r_i.$$

Da bei diesem Kreisprocess äussere Arbeit nicht geleistet und verbraucht ist, so muss die gesammte Wärme gleich Null sein, also

$$Q + Q_1 - Q_2 - Q_3 = 0$$

oder

$$r_i' - r_i + (C - c_v)(T_1 - T) = 0$$

also

$$r_i' - r_i = -(C - c_v)(T_1 - T).$$

---

[1]) HERTZ, Meteorologische Zeitschrift 1884, pag. 421.

[2]) Weiteres G. SCHMIDT, Wien. Ber. (2) 86, Juli 1882. Die Arbeiten von PUSCHE in Wiener Ber. 75. 77. 89. 98.

[3]) HERTZ, WIED. Ann. 17, pag. 177. 1882; KOLACZEK, WIED. Ann. 15, pag. 38. 1882; 29, pag. 347, 1886.

Daraus folgt, wenn wir C und c_v als constant betrachten

$$r_i' = A - (C - c_v)\, T,$$
$$r_i = A - (C - c_v)\, T$$

wo A eine Constante ist. Wir haben also für eine beliebige Temperatur T

$$r_i = A - (C - c_v)\, T.$$

Nun ist die gewöhnliche Verdampfungswärme

$$Jr = T(s - \sigma)\frac{dP}{dT}.$$

Die bei dieser Verdampfung geleistete Arbeit ist (in Calorieen) $\frac{P(s-\sigma)}{J}$, also ist die innere Verdampfungswärme

$$r_i = r - \frac{P(s-\sigma)}{J} = \frac{(s-\sigma)}{J}\left(T\frac{dP}{dP} - P\right).$$

Durch Gleichsetzung der beiden Ausdrücke für r_i erhalten wir

$$(s - \sigma)\left(T\frac{dP}{dT} - P\right) = A - J(C - c_v)\, T.$$

Nehmen wir jetzt an, dass die Temperaturen, um die es sich handelt, so niedrige seien, dass der gesättigte Dampf sehr dünn ist, so dass also s sehr gross ist, so können wir erstens σ vernachlässigen und können dann auf diesen Dampf das Mariotte-Gay Lussac'sche Gesetz anwenden, also setzen

$$sP = RT \text{ oder } s = \frac{RT}{P}.$$

Dann wird obige Gleichung

$$RT^2\frac{1}{P}\frac{dP}{dT} - RT = A - J(C - c_v)\, T,$$

oder

$$\frac{d}{dT}(log\ P) = \frac{A}{RT^2} + \frac{(R - JC + Jc)}{RT}.$$

Dann ergiebt sich durch Integration

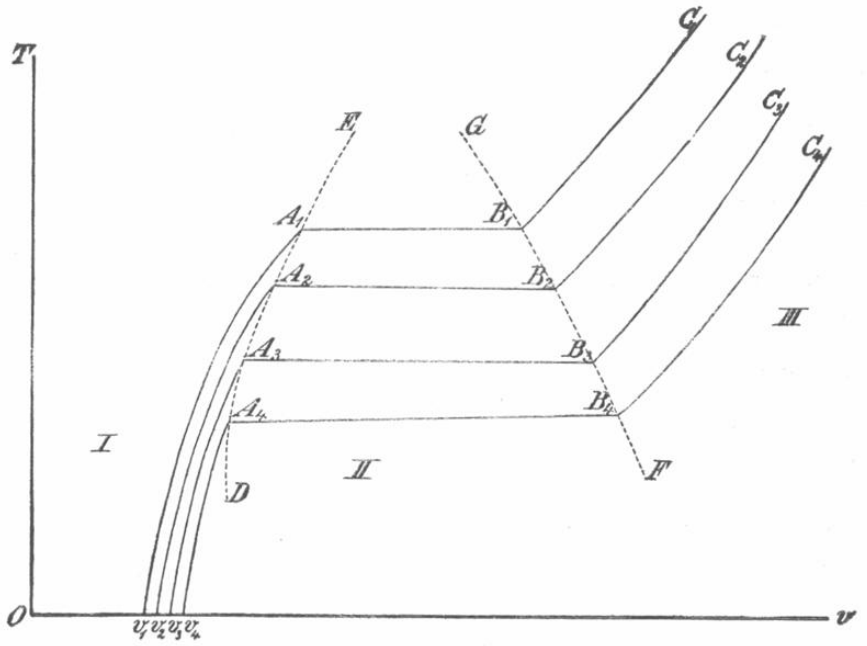
$$P = KT^{1-\frac{JC-Jc_v}{R}} e^{-\frac{k}{T}},$$

wo K und k Integrationsconstanten sind. Hertz hat aus dieser Formel den Druck des gesättigten Quecksilberdampfes für niedere Temperaturen berechnet.

2) Thermische Curve beim Verdampfen einer Flüssigkeit.

21) Die Eigenschaften der Dämpfe treten übersichlich hervor, wenn man sich nicht auf das Verhalten der gesättigten Dämpfe allein beschränkt, sondern dieses im Zusammenhang mit dem Verhalten der Flüssigkeiten und der überhitzten Dämpfe studirt. Zu diesem Zwecke nehmen wir in Fig. 563 als Abscissenaxe das Volumen unseres Systems, als Ordinatenaxe die Temperatur. Wir wollen eine Curve gleichen Druckes zeichnen. Wir nehmen an, dass unsere Flüssigkeit in einem Cylinder mit beweglichem Stempel enthalten sei und dass der Stempel mit einem constanten Druck P_1 auf der Flüssigkeit lastet. Zunächst sei die Temperatur eine beliebig tiefe. Die Flüssigkeit ist dann allein im Gefäss und sie nimmt ein Volumen Ov_1 ein. Führen wir Wärme zu und erhöhen wir dadurch die Temperatur, so dehnt sich die Flüssigkeit etwas aus, aber es erscheint noch kein Dampf, so lange die Temperatur nicht so hoch geworden ist, dass P_1 gleich dem Druck des gesättigten Dampfes für diese Temperatur geworden ist. Die Flüssigkeit dehnt sich auf der Linie $v_1 A_1$ aus. Sobald die Temperatur so hoch geworden ist, T_1, dass der

Druck des gesättigten Dampfes der Flüssigkeit dabei gerade gleich P_1 geworden ist, beginnt die Flüssigkeit zu verdampfen. Das Volumen wird grösser, aber die Temperatur bleibt constant T_1. Die Grade $A_1 B_1$ stellt diesen Verdampfungsprocess dar. Wenn die Flüssigkeit bei dieser Temperatur T_1 und dem Druck P_1 gerade ganz verdampft ist, bei B_1, und wenn man weiter Wärme zuführt, so wird der Dampf überhitzt, seine Temperatur steigt jetzt, während sein Druck



(Ph. 563.)

immer gleich P_1 bleibt, und sein Volumen nimmt zu. Wenn der Dampf stark überhitzt ist, seine Temperatur hoch geworden ist, so findet diese Volumen- und Temperaturänderung angenähert nach dem MARIOTTE-GAY LUSSAC'schen Gesetz

$$P_1 v = RT$$

statt, die Curve $B_1 C_1$ geht also in eine Gerade über. Machen wir einen zweiten ähnlichen Process durch, bei dem nur der Druck P_2 ein kleinerer ist als vorher, so erhalten wir Anfangs ein grösseres Volumen $O v_2$, die Punkte A_2 und B_2 liegen tiefer, und wir erhalten als Druckcurve die Curve $v_2 A_2 B_2 C_2$ u. s. w. In der Figur sind vier solche Curven constanten Druckes gezeichnet. Die Punkte A_1, A_2, A_3, A_4 einerseits, in denen die Druckcurven Knicke haben, und die Punkte $B_1 B_2 B_3 B_4$ andererseits wollen wir je mit einander verbinden: Wir erhalten dann zwei neue Curven DE und FG. Wir nennen die Curve DE die linke Grenzcurve, die Curve FG die rechte Grenzcurve. Die beiden Grenzcurven theilen die ganze Ebene in drei Theile ein. Links von der linken Grenzcurve ist das Gebiet I, in welchem nur Flüssigkeit ohne Dampf vorhanden ist, das Gebiet der Flüssigkeit. Rechts von der rechten Grenzcurve ist nur überhitzter Dampf ohne Flüssigkeit, das Gebiet III ist also das Gebiet der überhitzten Dämpfe. Das mittlere Gebiet II enthält diejenigen Zustände, bei denen sowohl Flüssigkeit wie ihr gesättigter Dampf vorhanden ist, es ist das Verdampfungsgebiet oder auch Condensationsgebiet.

Auf der linken Grenzcurve beginnt die Flüssigkeit gerade zu verdampfen, auf ihr ist also noch kein Tröpfchen Dampf vorhanden. Folglich ist ihre Gleichung, wenn wieder x die Dampfmenge bedeutet:

$$x = 0.$$

Auf der rechten Grenzcurve ist alle Flüssigkeit gerade in gesättigten Dampf übergegangen, ihre Gleichung ist also

$$x = 1.$$

Die beiden Grenzcurven sind also specielle Fälle der Curven constanter Dampfmenge.

Erhitzen wir unsere Flüssigkeit so, dass sie sich längs der linken Grenzcurve DE ausdehnt, so haben wir in der allgemeinen Gleichung

$$\delta Q = r\,dx + [x(h - c) + c]\,dT$$

einzusetzen $x = 0$ und $dx = 0$, also wird

$$\delta Q_{\text{linke Grenzcurve}} = c\,dT.$$

Erhitzen wir umgekehrt unseren gesättigten Dampf so, dass er auf der rechten Grenzcurve sich verändert, so ist

$$x = 1 \quad \text{und} \quad dx = 0,$$

also ist dort

$$\delta Q_{\text{rechte Grenzcurve}} = h\,dT.$$

Daraus folgt, dass c die specifische Wärme der Flüssigkeit ist, wenn sie sich auf der linken, h die des gesättigten Dampfes ist, wenn er sich auf der rechten Grenzcurve verändert.

22) Von hervorragender Wichtigkeit ist, dass die beiden Grenzcurven oben in einander übergehen, so dass das Gebiet II nach oben begrenzt ist. Es geht das aus den Versuchen von ANDREWS über den kritischen Zustand der Flüssigkeiten hervor, die im Artikel »Dämpfe« ausführlich besprochen werden. Nach diesen Versuchen ist es oberhalb der kritischen Temperatur nicht möglich, einen Dampf zu condensiren, folglich kann das Gebiet II nicht über diese Temperatur hinausreichen. Ist ϑ die kritische Temperatur einer Flüssigkeit und ziehen wir eine der Abscissenaxe parallele Gerade in der Höhe ϑ, so müssen also an dieser Geraden die beiden Grenzcurven zusammenlaufen, die Gerade bildet dort eine Tangente an der Curve $DEGF$. Das Volumen, welches die Flüssigkeit (immer die Gewichtseinheit vorausgesetzt) an diesem Berührungspunkte hat, heisst das kritische Volumen, der Druck des gesättigten Dampfes an dieser Stelle heisst der kritische Druck.

23) Die Eigenschaften der gasförmig-flüssigen Substanzen, die zur Existenz eines kritischen Zustandes führen, sind zuerst von VAN DER WAALS[1]) zusammenhängend behandelt worden. Sie lassen sich durch die von ihm aufgestellte Zustandsgleichung der Gase zusammenfassen. Es sind in der Folge an der ursprünglichen VAN DER WAALS'schen Gleichung eine Reihe von Veränderungen vorgenommen worden, da thatsächlich nicht alle späteren experimentellen Daten durch die VAN DER WAALS'sche Formel sich ganz genügend darstellen lassen. Ueber diese wirklichen oder scheinbaren Verbesserungen der Zustandsgleichung s. den Aufsatz »Dämpfe«. Hier handelt es sich wesentlich darum, diejenigen Schlüsse aus der Zustandsgleichung zu ziehen, welche die mechanische Wärmetheorie an die Hand giebt, und bei diesen kommt es mehr auf die Form, als

[1]) VAN DER WAALS, Ueber die Continuität des flüssigen und gasförmigen Zustandes. Uebersetzt von ROTH, Leipzig 1881.

auf die Werthe und Zahl der Constanten an. Es soll daher zunächst die VAN DER WAALS'sche Formel zu Grunde gelegt

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v - b) = RT,$$

in welcher b die Bedeutung hat, dass es die Summe der Molekülvolumina des Gases darstellt, während a ein Maass für die Anziehung der Moleküle bietet. Sowohl a als b sind in dieser Formel als absolute Constanten aufzufassen, während neuere Untersuchungen wahrscheinlich machen, dass beide Grössen noch von der Temperatur und wahrscheinlich auch vom Druck resp. Volumen abhängen.

Schreibt man die Gleichung in der Form

$$v^3 - v^2\left(\frac{RT}{p} + b\right) + \frac{a}{p}v - \frac{ab}{p} = 0,$$

so sieht man, dass zu jedem Werth von p und T drei Werthe von v gehören. Diese Werthe sind entweder alle drei reell, oder es ist nur einer reell. Diejenigen Werthe von p und T, für welche die Gleichung nur eine reelle Wurzel hat, entsprechen einem Zustand der Substanz, bei welchem sie oberhalb der kritischen Temperatur liegt, bei welchem also die Substanz durchaus gasförmig ist. Bei denjenigen Werthen von p und T, für welche es drei reelle Werthe von v giebt, entspricht der kleinste Werth von v dem flüssigen Zustand der Substanz, der grösste dem gasförmigen, der mittlere entspricht einem labilen Gleichgewichtszustand, der im Allgemeinen nicht realisirbar ist. Die kritischen Bestimmungsstücke erhält man, wenn man diejenigen Werthe von v, p und T aufsucht, für welche die drei Wurzeln einander gleich werden. Es seien diese bezeichnet mit φ, π, ϑ, dann haben wir, da allgemein, wenn v_1, v_2, v_3 die drei Wurzeln obiger Gleichung sind,

$$v_1 + v_2 + v_3 = b + \frac{RT}{p}$$

$$v_1 v_2 + v_1 v_3 + v_2 v_3 = \frac{a}{p}$$

$$v_1 v_2 v_3 = \frac{ab}{p}$$

ist

$$3\varphi = b + \frac{R\vartheta}{\pi}$$

$$3\varphi^2 = \frac{a}{\pi}$$

$$\varphi^3 = \frac{ab}{\pi}.$$

Daraus ergiebt sich

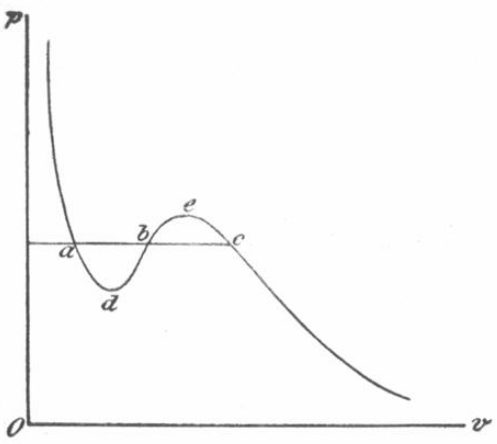
$$\varphi = 3b$$

$$\pi = \frac{1}{27}\frac{a}{b}$$

$$\vartheta = \frac{8}{27}\frac{a}{bR}.$$

Die aus der VAN DER WAALS'schen oder einer ähnlichen Gleichung construirten Curven für ein constantes T, welche also den Zusammenhang zwischen p und v angeben, nennt man die theoretischen Isothermen. Sie haben für höhere Temperaturen die Form von Hyperbeln oder angenähert diese Form, bei niederen Temperaturen, d. h. solchen, bei denen $T < \vartheta$ ist, haben sie die Form

der Fig. 564. Irgend einem bestimmten Druck p entsprechen dann die drei Volumina, die durch die Abscissen der drei Punkte a, b, c angegeben sind. In Wirklichkeit, bei der wirklichen Isotherme ändert sich, wenn man die Flüssigkeit vom Punkte a an verdampfen lässt, der Druck nicht so, wie er in der Figur angegeben ist, dass er erst abnimmt und dann wieder zunimmt, sondern es bleibt vielmehr der Druck constant $= P$, dem Druck des gesättigten Dampfes, bis die ganze Flüssigkeit verdampft ist, also das Volumen c erreicht hat.



(Ph. 564.)

24) Man kann, wie zuerst MAXWELL[1]) gesehen hat, und was später von VAN DER WAALS[2]), PLANCK[3]) und CLAUSIUS[4]) ausgeführt wurde, aus dem Verlauf der theoretischen Isotherme, also aus der Zustandsgleichung, theoretisch entnehmen, wie gross der wirkliche Druck des gesättigten Dampfes P und wie gross die specifischen Volumina von Flüssigkeit und Dampf (σ und s) sind (als Function der Temperatur). Nehmen wir nämlich an, es sei die theoretische Isotherme realisirbar und es sei die gerade Linie ac diejenige, welche der wirklichen Isotherme entspricht, so können wir vom Punkt a aus einen Kreisprocess (bei constanter Temperatur T) ausführen, indem wir von a aus auf der theoretischen Isotherme $adbec$ nach c und von c auf der wirklichen Isotherme ca zurückgehen — oder umgekehrt. Auf diesen umkehrbaren Process ist der zweite Hauptsatz anwendbar, welcher hier ergiebt

$$\frac{1}{T}\int dQ = 0,$$

d. h. die gesammte zugeführte, muss gleich der gesammten entzogenen Wärme sein. Da bei einem Kreisprocess sich die gesammte Wärme in Arbeit verwandelt, so muss auch die gesammte Arbeit gleich Null, oder die Arbeit auf dem theoretischen Weg muss gleich der Arbeit auf dem wirklichen Weg sein. Bezeichnen wir also das Volumen unserer Substanz im Punkte a mit σ, im Punkt c mit s (σ ist das specifische Volumen der Flüssigkeit, s das des gesättigten Dampfes), so gilt die Gleichung

$$\int_{\sigma}^{s} p\,dv = P(s - \sigma),$$

worin wir links für p einzutragen haben

$$p = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2}$$

Ausserdem, da a und c selbst auf der theoretischen Isotherme liegen, haben wir noch zwei Gleichungen. Diese lauten also zusammen:

---

[1]) MAXWELL, Nature 4. u. 11. März 1875.

[2]) VAN DER WAALS, Continuität 1881, pag. 92.

[3]) PLANCK, WIED. Ann. 13, pag. 535. 1881.

[4]) CLAUSIUS, WIED. Ann. 14, pag. 279 u. 492. 1881.

$$P(s-\sigma) = RT\,log\frac{s-b}{\sigma-b} + a\left(\frac{1}{s}-\frac{1}{\sigma}\right)$$

$$P = \frac{RT}{s-b} - \frac{a}{s^2}$$

$$P = \frac{RT}{\sigma-b} - \frac{a}{\sigma^2}.$$

Aus diesen 3 Gleichungen, wenn man sie auflösen kann, ergiebt sich

$$P = f(T), \qquad s = \varphi(T), \qquad \sigma = \psi(T).$$

Man erhält also den Druck des gesättigten Dampfes, sowie die specifischen Volumina von Flüssigkeit und Dampf direkt aus der Zustandsgleichung. Da ferner

$$r = \frac{T(s-\sigma)}{J}\frac{dP}{dT}$$

ist, so ergiebt sich auch die Verdampfungswärme aus der Zustandsgleichung.

Leider aber sind die obigen Gleichungen so beschaffen, dass eine explicirte Darstellung von P, s, σ, r nicht möglich ist[1]). Ferner ist es auch nicht wahrscheinlich, dass dieser Weg die wirkliche Abhängigkeit des P von T — wenigstens vorläufig — ergiebt. Denn die Constanten a und b sind, wie oben erwähnt, sicher selbst Temperaturfunctionen, und da die Temperatur die einzige unabhängige Variable in dieser Gleichung ist, so macht die Unkenntniss dieser Temperaturfunctionen die ganze Berechnung praktisch illusorisch[2]).

3) Theorie der übereinstimmenden Zustände.

24) VAN DER WAALS[3]) hat gezeigt, dass man aus seiner Formel eine ganze Reihe von Schlüssen ziehen kann, welche Beziehungen zwischen den Eigenschaften verschiedener Substanzen ergeben.

Drückt man nämlich in der VAN DER WAALS'schen Formel

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right)(v-b) = RT$$

die Drucke nicht in Atmosphären aus, sondern als Theile des kritischen Druckes $p = \varepsilon\pi$, drückt man ebenso die Temperaturen als Theile der kritischen Temperatur $T = m\vartheta$, und die Volumen als Theile des kritischen Volumens aus $v = n\varphi$, dann wird obige Formel

$$\left(\varepsilon\pi + \frac{a}{n^2\varphi^2}\right)(n\varphi - b) = Rm\vartheta.$$

Da nun

$$R\vartheta = \frac{8}{27}\frac{a}{b}, \quad \varphi = 3b, \quad \pi = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}$$

ist, so wird, wenn man diese Werthe einträgt

$$\left(\varepsilon + \frac{3}{n^2}\right)(n-1) = 8m. \tag{1}$$

---

[1]) Ueber die numerische Auswerthung derselben, s. die citirten Arbeiten von PLANCK und CLAUSIUS.

[2]) Weiteres über die Zustandsgleichung von VAN DER WAALS u. A., s. »Dämpfe«. Ferner die Betrachtungen von GOLDHAMMER, Beibl. 10, pag. 633. 1886. — VAN DER WAALS, Ak. Vetensk. Amsterdam 23. Febr. 1889, pag. 1; Arch. néerl. 24, pag. 1. 1890. — KORTEWEG, Wien. Ber. 98, pag. 11 54. 1889; Arch. néerl. 24, pag. 195. 1890. — BLÜMCKE, Ostw. Zeitschrift 6, pag. 153. 1890 u. folgende.

[3]) VAN DER WAALS, l. c., pag. 124 ff.

Diese Formel enthält nur Zahlenconstanten, also nichts mehr, was von der Natur der einzelnen Substanzen abhängt. Man bezeichnet ε, m, n als den reducirten Druck, die reducirte Temperatur und das reducirte Volumen der Substanz und hat zunächst den Satz:

Die Zustandsgleichung zwischen den reducirten Bestimmungsstücken, Druck, Temperatur, Volumen, ist für alle Gase und Dämpfe genau dieselbe.

Man bezeichnet daher solche Zustände zweier Substanzen, bei denen ε, n, m gleich sind, als übereinstimmende Zustände.

Wenn also zwei Gase gleiche reducirte Temperatur und gleichen reducirten Druck haben, so haben sie auch gleiches reducirtes Volumen.

Diese Folgerung ist zunächst an die VAN DER WAALS'sche Form der Zustandsgleichung geknüpft, sie gilt aber auch für andere Formen derselben, z. B. die CLAUSIUS'sche. (Weiteres darüber s. im Aufsatz »Dämpfe«).

Man kann nun, wie oben, auch die Bestimmungsstücke des gesättigten Dampfes aus der reducirten Zustandsgleichung ableiten. Bezeichnet man nämlich den reducirten Druck des gesättigten Dampfes mit E, das specifische Volumen der Flüssigkeit mit n_1, das des Dampfes mit n_2, so hat man die 3 Gleichungen

$$\left(E + \frac{3}{n_1 n_2}\right)(n_2 - n_1) = \frac{8}{3} m \log \frac{3 n_2 - 1}{3 n_1 - 1}$$

$$\left(E + \frac{3}{n_1^2}\right)(3 n_1 - 1) = 8 m$$

$$\left(E + \frac{3}{n_2^2}\right)(3 n_2 - 1) = 8 m$$

Daraus ergiebt sich, wenn man die drei Gleichungen auflösen kann,

$$E = f(m), \qquad n_1 = \varphi(m), \qquad n_2 = \psi(m).$$

Also die reducirten Drucke und Volumina des gesättigten Dampfes und der Flüssigkeit sind für alle Flüssigkeiten bei gleichen reducirten Temperaturen dieselben.

Die Gleichung $E = f(m)$ lässt sich auch folgendermaassen interpretiren.

Wenn für 2 verschiedene Flüssigkeiten die reducirte Temperatur gleich ist, so ist auch der reducirte Druck des gesättigten Dampfes für sie gleich oder bei zwei Flüssigkeiten ist das Verhältniss der Dampfspannung zum kritischen Druck dann dasselbe, wenn das Verhältniss der Temperatur zur kritischen Temperatur dasselbe ist.

Dieses Gesetz hat VAN DER WAALS an den damals vorliegenden Beobachtungen geprüft und angenähert bestätigt gefunden. Es ist z. B. nach den Beobachtungen von SAJOTSCHEWSKI für

$$\overset{SO_2}{\pi = 78{\cdot}9 \text{ Atm.}, \ \vartheta = 429{\cdot}4^\circ} \quad \Big| \quad \overset{\text{Aether}}{\pi = 36{\cdot}9 \text{ Atm.}, \ \vartheta = 463^\circ}.$$

Ferner ist z. B. für SO_2 bei $T = 412{\cdot}9^\circ$ $P = 60$ Atm.

Die reducirten Drucke und Temperaturen sind also

$$E = \frac{60}{78{\cdot}9} = 0{\cdot}7605 \qquad m = \frac{412{\cdot}9}{428{\cdot}4} = 0{\cdot}964.$$

Bei Aether entspricht dem gleichen reducirten Druck der absolute Druck

$$p = E\pi = 0{\cdot}7605 \cdot 36{\cdot}9 = 28{\cdot}4 \text{ Atm.}$$

Diesem Druck entspricht nach SAJOTSCHEWSKI eine Temperatur $T = 445{\cdot}8$ und das zugehörige m ist $= \frac{445{\cdot}8}{463} = 0{\cdot}963$, also ebenso gross wie bei SO_2.

Ueber ausführliche Prüfungen dieses Gesetzes durch YOUNG u. A., siehe den Aufsatz »Dämpfe«.

25) Ebenso ergiebt sich aus den obigen Gleichungen:

$$n_1 = \varphi(m) \qquad n_2 = \psi(m)$$

also auch

$$n_2 - n_1 = F(m).$$

Nun ist

$$n_2 = \frac{s}{\varphi}, \quad n_1 = \frac{\sigma}{\varphi},$$

also ist

$$\frac{s - \sigma}{\varphi} = F(m) = G(E).$$

Hierin ist $\varphi = 3b$. Die Werthe von b sind von VAN DER WAALS für eine Reihe von Substanzen aus den Beobachtungen von REGNAULT und Anderen ermittelt worden. Die Zahlen, die er gefunden hat, sind so berechnet, dass als Volumeneinheit das Volumen von 1 Kilo der Substanz bei 0° und 1 Atm. gilt. Da diese Volumeneinheit von Substanz zu Substanz verschieden ist und zwar umgekehrt proportional dem Molekulargewicht ω der Substanz ist, so muss man, wenn man die VAN DER WAALS'schen Zahlen für b benutzt, für φ eintragen $\frac{3b}{\omega}$ und die Gleichung lautet dann:

$$\frac{(s - \sigma)\,\omega}{b} = F(m) = G(E).$$

Die Bestätigung dieser Formel ergiebt sich z. B. aus folgenden Zahlen, bei denen p übereinstimmende Drucke bei den verschiedenen Flüssigkeiten bedeuten.

I.

	Aether	Alkohol	Aceton	Chloroform	Tetrachlorkohlenstoff
p	4953	8325	6982	7400	7825
$s - \sigma$	0·056	0·058	0·056	0·027	?
$b \cdot 10^5$	575	374	444	444	436
ω	74	46	58	119·5	154
$\frac{(s - \sigma)\omega}{b}$	**721**	**714**	**731**	**727**	—

II.

	Aether	Alkohol	Aceton	Chloroform	Tetrachlorkohlenstoff
p	2476	4162	3491	3700	3913
$s - \sigma$	0·113	0·114	0·113	0·053	0·036
$b \cdot 10^5$	575	374	444	444	436
ω	46	46	58	119·5	154
$\frac{(s - \sigma)\,\omega}{b}$	**1455**	**1451**	**1476**	**1430**	**1300**

Die letzte Reihe in jeder Tabelle giebt in der That für alle Substanzen nahezu dieselben Werthe.

26) Eine weitere Folgerung aus dem Theorem der übereinstimmenden Zustände ergiebt sich für die Verdampfungswärme der Substanzen. Da nach der mechanischen Wärmetheorie

$$r = \frac{T(s-\sigma)}{J}\frac{dP}{dT}$$

ist, so folgt,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{rJ}{T(s-\sigma)}$$

oder

$$\frac{\pi}{\vartheta}\frac{dE}{dm} = \frac{rJ}{\vartheta \cdot m \cdot \varphi \cdot F(m)},$$

also

$$\frac{dE}{dm} = \frac{rJ}{\pi \cdot \varphi \cdot m F(m)}.$$

Da nun

$$\pi = \frac{1}{27}\frac{a}{b^2}, \quad \varphi = 3b \quad \text{und} \quad R\vartheta = \frac{8}{27}\frac{a}{b}$$

ist, also

$$\pi\varphi = \frac{3R\vartheta}{8}$$

ist, so folgt, da R umgekehrt proportional dem Molekulargewicht ω ist

$$\frac{dE}{dm} \cdot m \cdot F(m) = \frac{8J}{3} \cdot \frac{r\omega}{\vartheta}.$$

Da nun $\frac{dE}{dm} \cdot m \cdot F(m)$ eine für alle Körper gleiche Function vom m resp. E ist, so folgt

$$\frac{r\omega}{\vartheta} = f(m) = g(E).$$

VAN DER WAALS hat zur Bestätigung dieser Formel folgende Werthe berechnet, bei denen p die übereinstimmenden Drucke bedeuten.

	Wasser	Aether	Aceton	Chloroform	Tetrachlorkohlenstoff	Schwefelkohlenstoff
p	7·5	1	1·41	1·49	1·57	2·03
r	489	90	126·5	60	45	82
$\frac{r\omega}{\vartheta}$	1·35	1·41	1·44	1·35	1·34	1·35

Die letzte Zeile giebt wieder für alle Substanzen nahezu gleiche Werthe. Weitere Betrachtungen über diesen Gegenstand s. im Aufsatz »Dämpfe«.

IV. Schmelzprocess und Sublimationsprocess.

27) Der Uebergang fester Körper in den flüssigen Zustand durch Schmelzen und der Uebergang fester Körper direkt in den gasförmigen Zustand durch Sublimiren lässt sich genau so behandeln wie der Verdampfungsprocess.

Wenn m Kilo des festen Körpers und x Kilo des flüssigen Körpers, beide bei der Temperatur T und dem Druck p zusammengebracht werden, und wenn Φ_m das thermodynamische Potential von 1 Kilo des festen Körpers und Φ_x das des flüssigen Körpers bedeuten, so ist die Aenderung des thermodynamischen Potentials, wenn dx Kilo des festen Körpers schmelzen

$$d\Phi = (\Phi_x - \Phi_m)dx.$$

Da $d\Phi$ nur $\leqq 0$ sein kann, so schliesst man daraus, welche Vorgänge überhaupt möglich sind.

Das Gleichgewicht ist bestimmt durch die Gleichung

$$\Phi_x - \Phi_m = 0 \quad \text{oder ausführlicher} \quad \Phi_x(p, T) - \Phi_m(p, T) = 0.$$

Dies stellt eine Gleichung zwischen p und T dar, d. h. es giebt für jeden Druck p eine bestimmte Schmelztemperatur und für jede Temperatur einen bestimmten Schmelzdruck.

Die Schmelztemperatur ist also vom Druck abhängig.

Aus der Gleichung $\Phi_x - \Phi_m = 0$ folgt, wenn wir stets auf der Gleichgewichtscurve bleiben

$$\frac{d}{dT}(\Phi_x - \Phi_m)\, dT + \frac{d}{dp}(\Phi_x - \Phi_m)\, dp = 0.$$

Nun ist $\frac{d\Phi_x}{dp} = \sigma$, $\frac{d\Phi_m}{dp} = \tau$, wo σ das specifische Volumen der Flüssigkeit und τ das specifische Volumen des festen Körpers ist, und es ist ferner

$$\frac{\partial \Phi_x}{\partial T} = -S_x, \qquad \frac{\partial \Phi_m}{\partial T} = -S_m,$$

also

$$\frac{\partial}{\partial T}(\Phi_x - \Phi_m) = -(S_x - S_m).$$

Nun ist $S_x - S_m$ gleich der Entropiezunahme, wenn 1 Kilo fester Substanz in den flüssigen Zustand übergeht bei der Temperatur T und dem zugehörigen Schmelzdruck p. Diese Entropiezunahme ist nach dem zweiten Hauptsatz gleich der zuzuführenden Wärme, d. i. der Schmelzwärme ρ', dividirt durch die Temperatur. Also wird unsere Gleichung

$$-\frac{\rho'}{T}\, dT + (\sigma - \tau)\, dp = 0,$$

also

$$\rho' = (\sigma - \tau)\, T \frac{dp}{dT},$$

ein Ausdruck für die Schmelzwärme, der ganz analog dem obigen für die Verdampfungswärme ist. Wir entnehmen daraus zunächst

$$\frac{dT}{dp} = (\sigma - \tau)\frac{T}{\rho'}.$$

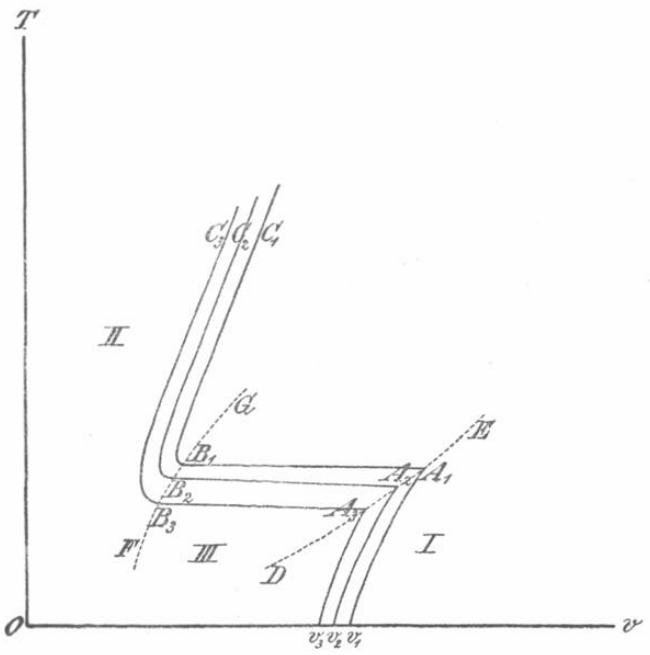
Da ρ' und T positive Grössen sind, so hängt das Vorzeichen von $\frac{dT}{dp}$ ab, von dem Vorzeichen von $\sigma - \tau$. Ist $\sigma > \tau$, dehnt sich also die Substanz beim Schmelzen aus, wie Wachs, so ist $\frac{dT}{dp}$ positiv, also bei höherem Druck ist auch die Schmelztemperatur höher. Solche Körper nennen wir Körper vom Wachstypus. Ist $\sigma < \tau$, zieht sich also die Flüssigkeit beim Schmelzen zusammen, wie Wasser, so ist bei höherem Druck die Schmelztemperatur niedriger. Solche Körper gehören zum Wassertypus.

28) Um die Grösse der Temperaturerniedrigung für Wasser zu bestimmen, wenn der Druck um eine Atmosphäre wächst, braucht man bloss die calorisch gemessene Schmelzwärme $r' = \frac{\rho'}{J}$ einzuführen und zu setzen $dp = 1$ Atm. $= 10333\ \frac{kgr}{m^2}$, $r' = 79{\cdot}25$ $\sigma = 0{\cdot}001000$, $\tau = 0{\cdot}001096$, woraus sich ergiebt

$$dT = -0{\cdot}0073.$$

Die obige Formel wurde zuerst von JAMES THOMSON abgeleitet[1]) und von WILLIAM THOMSON[2]) experimentell geprüft. Er fand für dT die Zahl $-0{\cdot}0075°$. Weitere Versuche darüber wurden angestellt von MOUSSON[3]) u. A.

29) Man kann für den festen Körper und die Flüssigkeit ebenso thermische Curven construiren, wie für Flüssigkeiten und Dämpfe. Nimmt man auch hier das Volumen als Abscisse und die Temperatur als Ordinate und zeichnet man die Curven constanten Druckes, so werden diese ungefähr das Aussehen der Fig. 565 haben. Bei einem bestimmten Drucke P wird das Eis erst ein Volumen v_1 einnehmen, bei Steigerung der Temperatur sich ausdehnen bis A_1, dann wird es, wenn die zugehörige Schmelztemperatur erreicht ist, schmelzen und sich zusammenziehen bis B_1, die Flüssigkeit wird dann sich noch etwas mehr zusammenziehen und sich dann ausdehnen längs B_1C_1. Bei höherem Druck $P_1 > P$ liegt die Schmelztemperatur tiefer, wir erhalten also eine Curve von der Form $v_2A_2B_2C_2$ u. s. w. Man kann auch hier die Punkte $A_1A_2A_3$ durch die rechte Grenzcurve DE, und die Punkte $B_1B_2B_3$ durch die linke Grenzcurve FG verbinden. Die Grenzcurven trennen dann das Gebiet des Eises I und des Wassers II von dem Schmelzgebiet III. Ob dieses letztere Gebiet nach unten begrenzt ist, wie es scheint, d. h. ob die beiden Grenzcurven unten zusammenlaufen, lässt sich aus Mangel an genügendem experimentellem Material noch nicht sagen. Man würde dann für den Schmelzprocess ebenso einen kritischen Zustand haben, wie für den Verdampfungsprocess.



(Ph. 565.)

30) Ganz dieselben Betrachtungen auf die Sublimation angewendet, ergeben folgendes. Es sei $\mathfrak{p}$ der Druck des gesättigten Wasserdampfes über festem Eis, es sei $\mathfrak{R}$ die Sublimationswärme, es sei wieder s das specifische Volumen von gesättigtem Dampf und τ das von festem Eis, so ist

$$\mathfrak{R} = T(s - \tau)\frac{d\mathfrak{p}}{dT},$$

Daraus hat zuerst KIRCHHOFF[4]) (auf anderem Wege) gezeigt, dass zwar die Dampfdruckcurve von Wasserdampf über festem Eis die Dampfdruckcurve von

[1]) JAMES THOMSON, Edinb. Trans. 16, pag. 5. 1849.
[2]) W. THOMSON, Phil. mag. (3) 37, pag. 123. 1850.
[3]) MOUSSON, POGG. Ann. 105, pag. 161. 1858.
[4]) KIRCHHOFF, Ges. Abh. I, pag. 483.

Wasserdampf über flüssigem Wasser in einem Punkte treffen muss, dass aber die beiden Curven nicht, wie es REGNAULT experimentell gezeigt zu haben glaubte, ganz zusammenfallen, sondern dass sie an diesem Treffpunkt verschiedene Richtungen haben. In der That ist ja, wenn man alle Wärmegrössen calorisch misst,

$$\frac{d\mathfrak{p}}{dT} = \frac{\Re J}{T(s-\tau)},$$

während die Dampfdruckcurve über der Flüssigkeit den Werth gab

$$\frac{d\mathfrak{p}}{dT} = \frac{rJ}{T(s-\sigma)}.$$

Vernachlässigt man σ und τ gegen s und bedenkt, dass

$$\Re = r + r'$$

ist, wo r' die Schmelzwärme ist, so ergiebt sich

$$\frac{d\mathfrak{p}}{dT} - \frac{dP}{dT} = \frac{r'J}{Ts}$$

und dieses zeigt, dass die Richtungen der Curve $\mathfrak{p} = f(T)$ und $P = f_1(T)$ im Treffpunkt nicht zusammenfallen.

Die Grösse der Differenz ergiebt sich, da $r' = 79$, $T = 273$, $s = 205$, $J = 426$ ist

$$\frac{d\mathfrak{p}}{dT} - \frac{dP}{dT} = 0{\cdot}599\ \frac{Kgr.}{m^2}.$$

In mm Hg ausgedrückt ist also

$$\frac{d\mathfrak{p}}{dT} - \frac{dP}{dT} = \frac{0{\cdot}599}{13{\cdot}596} = 0{\cdot}044\ mm^{1}).$$

Eis, Wasser und Wasserdampf können nur bei einer einzigen ganz bestimmten Temperatur zusammen im Gleichgewicht bestehen. Das erkennt man, wenn man aus dem thermodynamischen Potential die Gleichgewichtsbedingungen ermittelt. Bezeichnet nämlich

Φ_w das thermodynamische Potential von 1 Kilo Wasser.
Φ_e „ „ „ „ „ „ Eis
Φ_d „ „ „ „ „ „ Wasserdampf,

wobei alle 3 Functionen von p und T sind, so muss, damit vollkommenes Gleichgewicht existirt

$$\Phi_d - \Phi_w = 0, \qquad \Phi_w - \Phi_e = 0, \qquad \Phi_e - \Phi_d = 0.$$

Jede von diesen Gleichungen, von denen die letzte eine Folge der beiden ersten ist, giebt p als Function von T. Wir haben also 2 unabhängige Gleichungen, etwa

$$p = f_1(T) \text{ und } p = f_2(T),$$

die zwei Curven charakterisiren. Der Schnittpunkt beider ist der Punkt, an welchem gemeinschaftliches Gleichgewicht herrscht. Er wird für Wasser erhalten, indem man die Dampfspannungscurve über reinem Wasser und die Dampfspannungscurve über Eis zeichnet[2]).

---

[1]) Weiteres Material darüber s. u. A. FISCHER, WIED. Ann. 28, pag. 400. 1886. — S. auch den Aufsatz »Dämpfe«.

[2]) S. J. THOMSON, Phil. mag. (4) 47, pag. 442. 1874. — MOUTIER, Ann. chim. phys. (5) 1, pag. 343. 1874; Societé philomath. (6) 62, pag. 38. 1878; 13, pag. 60. 1876; (7) 1, pag. 7. 1876; 2, pag. 247. 1878; 3, pag. 133. 1879. — PLANCK, WIED. Ann. 15, pag. 446. 1882.

V. Dissociation von Körpern.

31) Die Dissociation von Körpern kann in 4 verschiedene Klassen eingetheilt werden, von denen die ersten 3 durch ein gemeinschaftliches Gesetz in verschiedener Specialisirung, die 4. durch ein abweichendes Gesetz dargestellt werden[1]). Diese 4 Klassen beziehen sich darauf, ob und wie viele von den vorhandenen Körpern gasförmig sind.

I. Klasse. Die eigentliche Substanz und ihre beiden dissociirten Bestandtheile sind gasförmig: Beispiel: JH zerfällt in J und H.

II. Klasse. Die eigentliche Substanz ist fest, ihre beiden dissociirten Bestandtheile sind gasförmig: Beispiel: Carbaminsaures Ammoniak, $CO_2(NH_3)_2$ zerfällt in Kohlensäure, CO_2, und Ammoniak, $2(NH_3)$.

III. Klasse. Die eigentliche Substanz ist gasförmig; von den Bestandtheilen ist der eine fest, der andere gasförmig. Beispiel: Selenwasserstoffsäure, SeH_2 gasförmig, zerfällt in festes Selen, Se, und Wasserstoff.

IV. Klasse. Die eigentliche Substanz und ihr einer Bestandtheil sind fest, der andere Bestandtheil ist gasförmig. Beispiel: Kohlensaurer Kalk, $CaCO_3$ zerfällt in Kalk, CaO, und Kohlensäure, CO_2.

Bei allen diesen Klassen ist die Frage, die gestellt wird, folgende: Da sich bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck jede von solchen Substanzen dissociirt, so wird gefragt, welches ist der Gleichgewichtszustand eines Systems, das aus der eigentlichen Substanz und ihren beiden Bestandtheilen besteht. Kennt man in diesem Gleichgewichtszustand die relative Menge jeder der drei Substanzen als Function von Druck und Temperatur, so kann man stets sagen ob bei gegebenen Gewichtsmengen der Substanzen Gleichgewicht vorhanden ist oder nicht.

Die gestellte Frage wird einfach beantwortet, indem man das thermodynamische Potential eines solchen Systemes, das aus verschiedenen Bestandtheilen besteht, aufstellt und die Bedingung einführt, dass bei jedem Process das thermodynamische Potential nur abnehmen darf, im Gleichgewichtszustand constant bleiben muss[2]).

32) Da alle chemischen Processe immer atomweise vor sich gehen, so ist es zweckmässig, was zuerst PLANCK[3]) gethan hat, nicht die absoluten Gewichtsmengen der einzelnen Substanzen in die Formeln einzuführen, sondern vielmehr die Zahl der Moleküle, die eine Umsetzung erfahren können. Um das zu thun, muss man das thermodynamische Potential einer jeden Substanz nicht auf die Gewichtseinheit, sondern auf die Grösse des Molekulargewichts, etwa das Grammmolekül beziehen.

Die 4 oben angeführten Fälle unterscheiden sich nun dadurch, dass in den ersten 3 Fällen Gasgemenge vorliegen, nämlich im 1. Falle ein Gemenge von 3 Gasen, in Fall 2 und 3 ein Gemenge von 2 Gasen, während im 4. Falle kein Gasgemenge, sondern nur ein einfaches Gas vorhanden ist. Feste Körper, die gemengt sind, sind es nicht in dem Sinne, wie Gase, da bei ihnen zwischen jedem Theil der einen Substanz und jedem der andern Substanz eine feste Grenzfläche existirt.

---

[1]) DUHEM, Potentiel thermodynamique, pag. 43 ff. 1886.

[2]) GIBBS (l. c.). — DUHEM (l. c.). — Streit zwischen LE CHATELIER und GIBBS, Compt. rend. 106. 1889. — Eine einfache Herleitung der folgenden Sätze giebt DEVENTER, OSTWALD, Zeitschr. 2, pag. 92. 1888.

[3]) PLANCK, WIED. Ann. 32, pag. 462. 1887; s. auch RIECKE, WIED. Ann. 42, pag. 483. 1892.

33) Die vollständige Berechnung des Gleichgewichtes bei dissociirten Gasen ist zuerst von HORSTMANN[1]), dann insbesondere von GIBBS[2]), DUHEM[3]), PLANCK[4]), RIECKE[5]) ausgeführt worden. Es werden dabei die Annahmen gemacht:

1) Dass jedes Gas dem MARIOTTE-GAY-LUSSAC'schen Gesetz folge[6]),

2) dass das DALTON'sche Gesetz gilt, d. h., dass jedes Gas den ganzen Raum vollständig einnimmt und einen Druck ausübt, als ob es allein vorhanden wäre.

Unter diesen Annahmen lässt sich leicht zeigen, dass das thermodynamische Potential eines Gasgemenges gleich der Summe der thermodynamischen Potentiale der Einzelgase ist. Das Gasgemenge habe die Temperatur T und den Druck p und nehme dabei das Volumen V ein. Nach dem DALTON'schen Gesetz ist:

$$p = p_1 + p_2,$$

wenn p_1, p_2, die Partialdrucke sind. Es seien n_1 Moleküle des ersten Gases jedes vom Molekulargewicht ω_1, und n_2 Moleküle des zweiten Gases, jedes vom Molekulargewicht ω_2 vorhanden. Sind dann R_1 und R_2 die Constanten des MARIOTTE'schen Gesetzes (pro Gewichtseinheit) der beiden Gase, so ist

$$p_1 = n_1 \omega_1 R_1 \frac{T}{V}, \quad p_2 = n_2 w_2 R_2 \frac{T}{V}.$$

Da die Constanten R_1 und R_2 dem Molekulargewicht ω_1 und ω_2 umgekehrt proportional sind, so ist

$$\omega_1 R_1 = \omega_2 R_2 = H,$$

wo H die Constante für 1 Grammolekül H_2 ist. Es ist also

$$p_1 = n_1 H \frac{T}{V}, \quad p_2 = n_2 H \frac{T}{V}.$$

Das thermodynamische Potential der beiden einzelnen Gase und des Gemisches sind

$$\Phi_1 = U_1 - TS_1 + p_1 V$$
$$\Phi_2 = U_2 - TS_2 + p_2 V$$
$$\Phi = U - TS + pV.$$

Nun ist $U_1 + U_2 = U$ gleich der Gesammtenergie des Gasgemenges, wenn wir voraussetzen, dass die drei Gase sich ohne Arbeitsleistung (auch chemische) mischen. Wenn noch gezeigt werden kann, dass die Entropie S des Gasgemisches gleich $S_1 + S_2$, so ist dann auch $\Phi = \Phi_1 + \Phi_2$.

Nun ist

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{T} = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial U_1}{\partial T} + \frac{\partial U_2}{\partial T}\right) dT + (p_1 + p_2)\frac{dV}{T}.$$

Da nun

$$dS_1 = \frac{\partial U_1}{\partial T}\frac{dT}{T} + p_1 \frac{dV}{T}$$

und

$$dS_2 = \frac{\partial U_2}{\partial T}\frac{dT}{T} + p_2 \frac{dV}{T}$$

ist, so ist $dS = dS_1 + dS_2$, als $S = S_1 + S_2$, da es auf die Constante bei den Differenzbetrachtungen nicht ankommt. Also ist

$$\Phi = \Phi_1 + \Phi_2.$$

---

[1]) HORSTMANN, Berl. Ber. 2, pag. 137. 1869.

[2]) GIBBS, Thermodynamische Studien. Deutsch von OSTWALD, 1892.

[3]) DUHEM, Le potential thermodynamique 1886.

[4]) PLANCK, WIED. Ann. 31, pag. 189. 1887; 32, pag. 462. 1887.

[5]) RIECKE, WIED. Ann. 42, pag. 483. 1892.

[6]) Unter Zugrundelegung nicht des MARIOTTE'schen, sondern des VAN DER WAALS'schen Gesetzes hat SWART diese Erscheinungen behandelt. Dissertation Amsterdam 1890. — S. auch RIECKE, WIED. Ann. 53, pag. 385. 1894.

Es seien nun φ_1 und φ_2 die thermodynamischen Potentiale für je 1 Grammmolekül unserer beiden Gase. Dann ist

$$\Phi_1 = n_1 \varphi_1, \qquad \Phi_2 = n_2 \varphi_2.$$

Ebenso ist, wenn wir ein Gemenge von mehreren Gasen haben, in einfacher Bezeichnung

$$\Phi = n_1 \varphi_1 + n_2 \varphi_2 + n_3 \varphi_3 + \ldots$$

Es ist nun

$$\varphi_1 = u_1 - T s_1 + p v_1.$$

Darin sind u_1 und s_1 Energie und Entropie pro Grammolekül des ersten Gases, und v_1 ist das Volumen von 1 Grammolekül des ersten Gases.

Es ist nun nach unseren früheren Betrachtungen (oben pag. 411)

$$u_1 = \gamma_1 T + c_1,$$

wo γ_1 die specifische Wärme bei constantem Volumen des ersten Gases ist.

Ferner ist $v_1 = \frac{V}{n_1}$, da n_1 Moleküle den Raum V einnehmen, und es ist

$$ds_1 = \frac{du_1 + p_1 dv_1}{T} = \gamma_1 \frac{dT}{T} + H \frac{dv}{v_1},$$

also

$$s_1 = \gamma_1 \log T + H \log v_1 + k_1.$$

Da nun

$$p_1 V = n_1 HT, \qquad p_2 V = n_2 HT, \qquad p_3 V = n_3 HT \ldots.$$

und

$$p = p_1 + p_2 + p_3 + \ldots,$$

ist, so ist

$$pV = HT(n_1 + n_2 + n_3 + \ldots)$$

also

$$s_1 = \gamma_1 \log T + H \log \left[\frac{HT}{p} \frac{n_1 + n_2 + \ldots}{n}\right] + k_1.$$

Wir bezeichnen die Gesammtzahl aller Moleküle, die unveränderlich ist mit N, also

$$n_1 + n_2 + \ldots = N$$

und setzen

$$\frac{n_1}{N} = h_1 \quad \frac{n_2}{N} = h_2 \ldots \frac{n_n}{N} = h_n.$$

Dann ist, wenn wir $H \log H$ mit in die Constante k_1 hineinnehmen,

$$s_1 = \gamma_1 \log T + H \log \frac{T}{p} - H \log h_1 + k_1.$$

Die Grössen h_1, h_2 ... geben die Concentrationen der einzelnen Stoffe im Gemenge an und zwar die numerischen Concentrationen. Es wird also

$$U = n_1(\gamma_1 T + c_1) + n_2(\gamma_2 T + c_2) + \ldots$$

$$S = n_1\left(\gamma_1 \log T + H \log \frac{T}{p} - H \log h_1 + k_1\right)$$
$$+ n_2\left(\gamma_2 \log T + H \log \frac{T}{p} - H \log h_2 + k_2\right)$$
$$+ \ldots\ldots\ldots\ldots,$$

also

$$\Phi = U - TS + pV.$$

$$\Phi = n_1\left(\gamma_1 T + c_1 - \gamma_1 T \log T - HT \log \frac{T}{p} + HT \log h_1 - k_1 T + HT\right)$$
$$+ n_2\left(\gamma_2 T + c_2 - \gamma_2 T \log T - HT \log \frac{T}{p} + HT \log h_2 - k_2 T + HT\right)$$
$$+ \ldots\ldots\ldots\ldots$$

Irgend eine Veränderung des Systems bei constanter Temperatur und constantem Drucke kann nur darin bestehen, dass sich die Zahl der Moleküle der einzelnen Bestandtheile ändert, und darin besteht gerade die hier zu untersuchende Dissociation. Aendern sich die Grössen $n_1 n_2 \ldots$ alle um $dn_1 dn_2 \ldots$, so wird die Aenderung von Φ

$$d\Phi = \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} dn_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} dn_2 + \ldots .$$

Die Aenderungen dn_1, dn_2, sind aber nicht willkürlich, sondern sie erfolgen nach den Gesetzen der chemischen Umwandlung, wie sie durch die Gleichung des Processes gegeben sind. Zerfällt z. B. $2JH$ in J_2 und H_2, so ist die Gleichung

$$2JH = J_2 + H_2.$$

Setzen wir also für dn_1, $dn_2 \ldots$, von denen ja nur die Verhältnisse bestimmt sind, die kleinsten durch die Gleichung des Processes sich ergebenden Zahlen ν_1, $\nu_2 \ldots$ ein, die positiv oder negativ sein können, so ergiebt sich

$$d\Phi = \nu_1 \frac{\partial \Phi}{\partial n_1} + \nu_2 \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} + \nu_3 \frac{\partial \Phi}{\partial n_3} + \ldots$$

Besteht z. B. der Process in der Zersetzung von $2JH$ in J_2 und H_2, so ist

$$\nu_1 = -2, \quad \nu_2 = 1, \quad \nu_3 = 1.$$

Da nun $\frac{\partial}{\partial n_1}(n_1 \log h_1) = \log h_1 + 1$ ist, so wird

$$d\Phi = \sum_i \nu_i \left[(\gamma_i + H) T - \gamma_i T \log T - HT \log \frac{T}{p} + HT \log h_i + HT - k_i T + c_i \right]$$

oder anders geschrieben

$$\begin{aligned} d\Phi = {} & [T - T \log T](\nu_1 \gamma_1 + \nu_2 \gamma_2 + \nu_3 \gamma_3 + \ldots) \\ & + HT \left[2 - \log \frac{T}{p} \right] (\nu_1 + \nu_2 + \nu_3 + \ldots) \\ & - T(\nu_1 k_1 + \nu_2 k_2 + \ldots) \\ & + \nu_1 c_1 + \nu_2 c_2 + \ldots \\ & + HT(\nu_1 \log h_1 + \nu_2 \log h_2 + \nu_3 \log h_3 + \ldots). \end{aligned}$$

Setzen wir nun zur Abkürzung

$$\begin{aligned} \nu_1 \gamma_1 + \nu_2 \gamma_2 + \nu_3 \gamma_3 + \ldots &= g' H \\ \nu + \nu_1 + \nu_2 + \ldots &= \nu_0 \\ \nu_1 k_1 + \nu_2 k_2 + \nu_3 k_3 + \ldots &= H \log k_0 \\ \nu_1 c_1 + \nu_2 c_2 + \nu_3 c_3 \ldots &= -H \log c_0, \end{aligned}$$

so wird

$$\frac{d\Phi}{T} = (1 - \log T) g' H + H(2 - \log T)\nu_0 + \nu_0 H \log p - H \log k_0$$

$$- \frac{H \log c_0}{T} + H(\nu_1 \log h_1 + \nu_1 \log h_2 + \ldots)$$

Setzen wir hier noch

$$g' + 2\nu_0 = -\log g \qquad g' + \nu_0 = a,$$

so wird

$$\frac{d\Phi}{HT} = (\nu_1 \log h_1 + \nu_2 \log h_2 + \ldots) - \log g - a \log T + \log(p)^{\nu_0} - \log k_0 - \frac{\log c_0}{T}.$$

Jeder mögliche Process kann nur so vor sich gehen, dass $d\Phi$ abnimmt. Daraus sind die Vorzeichen von ν_1, $\nu_2 \ldots$ zu bestimmen. Für den Fall des Gleichgewichts ist $d\Phi = 0$, und dies ergiebt

$$h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} h_3^{\nu_3} + \ldots h_i^{\nu_i} = g T^a \left(\frac{1}{p} \right)^{\nu_0} k_0 c_0^{\frac{1}{T}}.$$

Setzen wir noch $gk_0 = B$, so wird

$$h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} \ldots h_i^{\nu_i} = BT^{g'} \left(\frac{T}{p}\right)^{\nu_0} c_0^{\frac{1}{T}}. \qquad (1)$$

Dies ist die allgemeine Gleichgewichtsgleichung für ein System von i gasförmigen Körpern.

Man kann im Allgemeinen ohne grosse Fehler diese Formel vereinfachen. Setzt man nämlich voraus, dass die Atomwärme aller Gase denselben Werth hat, so folgt

$$\nu_1\gamma_1 + \nu_2\gamma_2 \ldots \nu_i\gamma_i = 0.$$

Dann wird also $g' = 0$, und es wird

$$h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} \ldots h_i^{\nu_i} = B \left(\frac{T}{p}\right)^{\nu_0} c_0^{\frac{1}{T}}. \qquad (2)$$

Es ergeben sich verschiedene Gesetze in den beiden Fällen

1) dass die Zahl der Moleküle bei der Reaction ungeändert bleibt,

2) dass diese Zahl sich verändert.

1. Fall.

34) Wenn die Zahl der Moleküle unverändert bleibt, ist $\nu_0 = 0$. Dies ist der Fall bei der Umsetzung von Jodwasserstoff in Jod und Wasserstoff, nach der Formel

$$2JH = J_2 + H_2.$$

Dann ist nämlich $\nu_1 = -2$, $\nu_2 = 1$, $\nu_3 = 1$, also $\nu_0 = 0$.

Die Formel (2) liefert hier

$$\frac{h_2 h_3}{h_1^2} = B c_0^{\frac{1}{T}} \quad \text{oder} \quad \frac{n_2 n_3}{n_1^2} = B c_0^{\frac{1}{T}},$$

sie zeigt also zunächst, dass der Gleichgewichtszustand nur von der Temperatur abhängt, unabhängig von Druck und Volumen ist. Dies ist durch die Versuche von LEMOINE[1]) bewiesen.

Die Constante c_0 hat eine einfache Bedeutung.

Wenn die Gase sich dissociiren (bei constanter Temperatur und constantem Druck, also auch constantem Volumen), so ist die zu der Reaction nöthige Wärmemenge

$$\delta Q = dU = u_1 dn_1 + u_2 dn_2 + u_3 dn_3 \ldots,$$

da äussere Arbeit dabei nicht geleistet wird. Ist nun

$$dn_1 : dn_2 : dn_3 = \nu_1 : \nu_2 : \nu_3,$$

so wird bei Berücksichtigung der obigen Werthe für $u_1, u_2 \ldots$

$$\delta Q = (\gamma_1 T + c_1)\nu_1 + (\gamma_2 T + c_2)\nu_2 + \ldots = g' HT - H \log c_0.$$

Da bei unserer Annahme $g' = 0$ ist, so ist also

$$\delta Q = -H \log c_0.$$

δQ ist nun gleich der Dissociationswärme, welche zugeführt werden muss, damit zwei Moleküle JH sich umsetzen. Nennen wir L die Dissociationswärme pro gr Substanz und ω das Molekulargewicht der Substanz, so ist

$$L = 2\omega\delta Q$$

also

$$\log c_0 = -\frac{L}{2\omega H}, \qquad c_0 = e^{-\frac{L}{2\omega H}}$$

und es wird

$$\frac{n_2 n_3}{n_1^2} = B \cdot e^{-\frac{L}{2\omega HT}}.$$

---

[1]) LEMOINE, Ann. chim. phys. (5) 12, pag. 183. 1877.

Hier sind also zwei Abtheilungen wiederum zu unterscheiden.

Abtheiluug a): L ist positiv, d. h. die Substanz verbraucht Wärme, um sich zu dissociiren. Für $T=0$ ist dann $\frac{n_2 n_3}{n_1^2}=0$, also n_2 oder $n_3=0$. Mit wachsendem T wächst $\frac{n_2 n_3}{n_1^2}$, d. h. n_1 nimmt ab und n_2, n_3 nehmen zu. Bei $T=\infty$ ist $\frac{n_2 n_3}{n_1^2}=B$.

Also, wenn die Dissociationswärme positiv ist, so ist bei der absoluten Temperatur 0 nur die verbundene Substanz vorhanden ohne Zersetzung. Bei wachsender Temperatur schreitet die Zersetzung fort, aber nur bis zu einer bestimmten Grenze. Bei $T=\infty$ ist immer noch keine vollständige Dissociation vorhanden.

Aus den Versuchen von LEMOINE hat PLANCK[1]) berechnet, dass bei $T=\infty$ noch 29% des Jodwasserstoffs unzersetzt sind.

Abtheilung b): L ist negativ, also die Dissociation findet unter Wärmeentwickelung statt. Dann ist für $T=0$ $\frac{n_2 n_3}{n_1^2}=\infty$, also $n_1=0$ und für $T=\infty$ ist $\frac{n_2 n_3}{n_1^2}=B$.

Bei negativer Dissociationswärme ist also bei $T=0$ die ganze Substanz zersetzt, bei steigender Temperatur tritt immer mehr Verbindung zwischen den Dissociationsprodukten ein und bei $T=\infty$ ist die Zersetzung am kleinsten geworden, aber doch von Null verschieden.

2. Fall.

35) Bei den Dissociationen der zweiten Klasse ist ν_0 nicht gleich Null. In diese Klasse gehören die Reactionen[2])

$N_2O_4 = 2NO_2$,	also	$\nu_1=-1$	$\nu_2=2$	$\nu_0=1$	
$J_2 = 2J$		$\nu_1=-1$	$\nu_2=2$	$\nu_0=1$	
$C_5H_{11}Br = C_5H_{10} + HBr$		$\nu_1=-1$	$\nu_2=1$	$\nu_3=1$	$\nu_0=1$
$PCl_5 = PCl_3 + Cl_2$		$\nu_1=-1$	$\nu_2=1$	$\nu_3=1$	$\nu_0=1$.

Für alle diese Körper liefert die Dissociationsformel

$$h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} h_3^{\nu_3} \ldots = B \frac{T}{p} c_0^{\frac{1}{T}}.$$

Da c_0 wieder von der Dissociationswärme L abhängt, so dass $\log c_0 = -\frac{L}{2\omega H}$ ist, so ist

$$h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} h_3^{\nu_3} \ldots = B \frac{T}{p} \cdot e^{-\frac{L}{2\omega H T}}.$$

Da $\frac{T}{p}=\frac{V}{N}$ ist, worin $N=n_1+n_2+\ldots$ ist, so ist

$$h_1^{\nu} h_2^{\nu} h_3^{\nu} \ldots = B' V \cdot e^{-\frac{L}{2\omega H T}}.$$

Also im Falle der Zersetzung der Untersalpetersäure oder der Zersetzung des Jodmoleküls in Jodatome wird

$$\frac{n_2^2}{n_1} = B' V e^{-\frac{L}{2\omega H T}}.$$

---

[1]) PLANCK, WIED. Ann. 31, pag. 200. 1887.

[2]) NAUMANN, Thermochemie, pag. 115 ff. 1882. — s. PANCK, l. c., pag. 200.

Im Falle der Zersetzung des Bromwasserstoffamylens oder des Phosphorpentachloridgases wird

$$\frac{n_2 n_3}{n_1} = B' V e^{-\frac{L}{2\omega HT}}.$$

Zunächst sieht man, dass in dieser Klasse die Zersetzung abhängig ist von dem Volumen, welches von den Gasgemengen eingenommen wird.

Ist bei bestimmter Temperatur und bestimmtem Volumen Gleichgewicht eingetreten und vergrössert man das Volumen, so entspricht diesem ein Gleichgewichtszustand, in welchem n_2 resp. n_3 grösser und n_1 kleiner sind. Also durch Vergrösserung des Volumens bei constanter Temperatur tritt neue Dissociation ein.

Bei constantem Druck geht die Dissociation vor sich nach dem Gesetz

$$\frac{n_2^2}{n_1} = C T e^{-\frac{L}{2\omega HT}} \quad \text{oder} \quad \frac{n_2 n_3}{n_1} = C T e^{-\frac{L}{2\omega HT}}.$$

Ist das L positiv, so ist für $T=0$ auch $n_2 = 0$ resp. $n_3 = 0$; also ist dann gar keine Dissociation vorhanden. Bei wachsender Temperatur wächst die Dissociation fortwährend, bis bei $T=\infty$ vollständige Zersetzung stattfindet ($n_1=0$).

Trägt man für n_1, n_2, n_3 die Werthe ein

$$n_1 = \frac{p_1 V}{T}, \qquad n_2 = \frac{p_2 V}{T}, \qquad n_3 = \frac{p_3 V}{T},$$

so werden die Dissociationsgleichungen auch

$$\frac{p_2^2}{p_1} = B' T e^{-\frac{L}{2\omega HT}} \quad \text{resp.} \quad \frac{p_2 p_3}{p_1} = B' T e^{-\frac{L}{2\omega HT}}.$$

Auf diese Form führen die Gleichungen von GIBBS[1]), BOLTZMANN[2]), VAN DER WAALS[3]).

Für diejenigen Processe, bei denen ν_0 einen anderen Werth als 0 oder 1 hat, sind aus der allgemeinen Formel (2) auch die betreffenden Specialisirungen leicht zu entnehmen.

Nach diesen Ausführungen sind nun die Dissociationen bei Systemen der oben (pag. 500) angeführten Klasse I vollständig erledigt[4]).

36) Was die Dissociationen der Klasse II und III anlangt, so tritt bei diesen in dem System ausser dem Gasgemenge noch ein fester Körper auf, entweder als ursprüngliche Substanz (Klasse II) oder als Dissociationsprodukt (Klasse III).

Bezeichnet man daher für Klasse II das thermodynamische Potential von 1 Grammolekül des festen Körpers mit $\Psi(p,T)$ und das thermodynamische Potential des Gasgemenges aus n_2 und n_3 Molekülen der beiden Produkte mit $\Phi(p,T,n_2,n_3)$, so ist das gesammte thermodynamische Potential

$$\Omega = n_1 \Psi(p, T) + \Phi(p, T, n_2, n_3).$$

Falls n_1, n_2, n_3 die Veränderung dn_1 dn_2 dn_3 durchmachen, ändert sich Ω um

$$d\Omega = \Psi(p, T)\, dn_1 + \frac{\partial \Phi}{\partial n_2}\, dn_2 + \frac{\partial \Phi}{\partial n_3}\, dn_3.$$

---

[1]) GIBBS, SILL. Journ. 18. 1879.

[2]) BOLTZMANN, WIED. Ann. 22, pag. 65. 1884.

[3]) VAN DER WAALS, Beibl. 4, pag. 751. 1880.

[4]) Ueber das sogenannte »GIBBS'sche Paradoxon«, s. GIBBS. Thermodynamische Studien, pag. 192. — C. NEUMANN, Ber. d. sächs. Ges. 43, pag. 75. 1891. — DUHEM, Mém. de Lille 2, No. 8. 1892. — WIEDEBURG, WIED. Ann. 53, pag. 684. 1894.

Setzen wir wieder $dn_1 : dn_2 : dn_3 = \nu_1 : \nu_2 : \nu_3$, so ist im Falle des Gleichgewichts

$$\nu_1 \Psi(p, T) + \nu_2 \frac{\partial \Phi}{\partial n_2} + \nu_3 \frac{\partial \Phi}{\partial n_3} = 0.$$

Daraus ersieht man, dass in die Gleichgewichtsbedingung eine unbekannte Function $\Psi(p, T)$ von Druck und Temperatur eingeht. Sie wird nämlich

$$h_2^{\nu_2} h_3^{\nu_3} = B \left(\frac{T}{p}\right)^{\nu_0} c_0^{\frac{1}{T}} e^{-\nu_1 \Psi(p, T)}.$$

Ebenso wird im Falle III die Gleichgewichtsbedingung mit einer solchen unbekannten Function versehen sein. Angenähert kann man allerdings $\Psi(p, T)$ für feste Körper explicite darstellen (s. o. pag. 445).

37) Was endlich die IV. Klasse von Dissociationen angeht, für die das Beispiel

$$Ca\,CO_3 = Ca\,O + CO_2$$

ist, so tritt bei diesen gar kein Gasgemenge auf, sondern wir haben drei vollkommen getrennte homogene Körper. Bezeichnen also φ_1, φ_2, φ_3 die thermodynamischen Potentiale von je einem Grammolekül der 3 Körper, so sind $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_3$ nur Functionen von Druck und Temperatur. Das thermodynamische Potential des Systems ist dann

$$\Phi = n_1 \varphi_1 + n_2 \varphi_2 + n_3 \varphi_3.$$

Sind $dn_1 : dn_2 : dn_3 = \nu_1 : \nu_2 : \nu_3$ die Aenderungen der Molekülzahlen, so ist im Fall des Gleichgewichts

$$d\Phi = 0, \text{ also } \nu_1 \varphi_1 + \nu_2 \varphi_2 = \nu_3 \varphi_3 = 0.$$

Das ist eine Gleichung zwischen Druck und Temperatur. Sie zeigt also an, dass bei dieser Klasse, wie bei der Schmelzung, bei der Verdampfung, bei der Sublimation, der Dissociationsdruck π eine blosse Function der Temperatur ist. Geht man auf der Gleichgewichtscurve um $d\pi$ und dT weiter, so ist

$$\nu_1 \left(\frac{d\varphi_1}{d\pi} + \nu_2 \frac{d\varphi_2}{d\pi} + \nu_3 \frac{d\varphi_3}{d\pi}\right) d\pi + \left(\nu_1 \frac{d\varphi_2}{dT} + \nu_2 \frac{d\varphi_2}{dT} + \nu_3 \frac{d\varphi_3}{dT}\right) dT = 0.$$

Da nun nach der allgemeinen Definition von φ (pag. 447) $\frac{d\varphi_1}{d\pi} = v_1$, also gleich dem Volumen von 1 Grammolekül des Körpers 1 ist, ebenso $\frac{d\varphi_2}{d\pi} = v_2$, $\frac{d\varphi_3}{d\pi} = v_3$, und da ferner $\frac{d\varphi_1}{dT} = -s_1$ gleich der negativ genommenen Entropie von 1 Grammolekül der Körper 1 ist u. s. w., so wird die Gleichung

$$(\nu_1 v_1 + \nu_2 v_2 + \nu_2 v_3) \frac{d\pi}{dT} - (\nu_1 s_1 + \nu_2 s_2 + \nu_3 s_3) = 0.$$

Nun ist $\nu_1 v + \nu_2 v_2 + \nu_3 v_3$ gleich der Volumenänderung u, welche eintritt, wenn ν_1 Moleküle 1 sich in ν_2 und ν_3 Moleküle von 2 und 3 spalten. Es ist also u gleich der Aenderung des Gesammtvolumens bei der Reaction, und ebenso ist $\nu_1 s_1 + \nu_2 s_2 + \nu_3 s_3$ gleich der Aenderung der Gesammtentropie. Diese ist aber nach dem zweiten Hauptsatz gleich der bei der Reaction zugeführten Wärme, der Dissociationswärme L (pro Grammolekül genommen) dividirt durch die Temperatur. Es wird also

$$L = Tu \frac{d\pi}{dT}$$

eine Gleichung von genau derselben Form, wie sie bei Aggregatzustandsänderungen abgeleitet wurde. Diese Gleichung ist zuerst von HORSTMANN[1]) gefunden worden, sie und die durch das obige ausgesprochene Gesetz wurden von VAN'T HOFF[2]) bestätigt.

VI. Lösung von Salzen und Mischung von Flüssigkeiten.

1) Sehr verdünnte Lösungen.

38) Die Lösungen von Salzen und Säuren oder von organischen Stoffen in Wasser oder in anderen Flüssigkeiten bilden Körper, deren Zusammensetzung sich durch verschiedene Processe, Verdampfung, chemische Umsetzung ändern lässt. Es ist daher das thermodynamische Potential eines solchen Systems ausser von Druck und Temperatur auch abhängig von der Zusammensetzung desselben. Für eine beliebige Lösung eines oder mehrerer Stoffe ist ein expliciter Ausdruck für das thermodynamische Potential noch nicht aufzustellen. Wohl aber hat PLANCK[3]) für sehr verdünnte Lösungen einen expliciten Aufdruck für Φ aufgestellt, aus dem sich eine Reihe Folgerungen ziehen lassen. Die Lösung möge bestehen aus n Molekülen Wasser und n_1, n_2, n_3, n_4 . . . Molekülen einzelner Salze, z. B. Na_2SO_4, $NaNO_3$, H_2SO_4, HNO_3. Es kann auch die Lösung bestehen z. B. aus n Molekülen Wasser und n_1 Molekülen Alkohol, wobei wir sie als Mischung bezeichnen. Oder auch aus n Molekülen Wasser und n_1 Molekülen Kohlensäure, wobei sie als kohlensäurehaltiges Wasser (Selterwasser) bezeichnet wird. Der Charakter der grossen Verdünnung besteht dann darin, dass alle Molekülzahlen n_1, n_2, n_3 . . . sehr klein sein sollen gegenüber der Molekülzahl n.

Unter dieser Voraussetzung lässt sich die innere Energie und das Volumen durch lineare Functionen der n darstellen, nämlich

$$U = nu + n_1 u_1 + n_2 u_2 + -$$
$$V = nv + n_1 v_1 + n_2 v_2 + -.$$

Darin sind die Grössen u_i und v_i nicht mehr von den n abhängig, sondern nur von p und T. Aber sie haben bis auf die Grösse u und v ohne Index selbst nicht etwa die Bedeutung der molekularen Energie und des Molekularvolumens der einzelnen Stoffe. Fügt man der Lösung noch n' Moleküle Wasser hinzu, verdünnt sie also noch weiter, so ist die Zunahme der Energie und des Volumens einfach $U' - U = n'u$ und $V' - V = n'v$. Das heisst, die Lösung soll so verdünnt sein, dass weitere Verdünnung weder Wärmetönung noch Volumencontraction hervorbringt.

Die Entropie des ganzen Systems ist bestimmt durch

$$dS = \frac{dU + p\,dV}{T} = \sum \frac{n_i(du_i + p\,dv_i)}{T}.$$

Setzt man zur Abkürzung

$$ds = \frac{du + p\,dv}{T}, \qquad ds_1 = \frac{du_1 + p\,dv_1}{T} \ldots$$

so schreibt sich

$$dS = \sum n_i\,ds_i,$$

---

[1]) HORSTMANN, Berl. Ber. 2, pag. 137. 1869.

[2]) VAN'T HOFF und DEVENTER, Zeitschr. für phys. Chemie 1, pag. 165. 1887. — REICHER, ib., pag. 220. 1887.

[3]) PLANCK, WIED. Ann. 32, pag. 485. 1887. — RIECKE, WIED. Ann. 42, pag. 483. 1891.

wobei aber die s_i wieder nicht die Bedeutung der molekularen Entropie haben sondern nur Abkürzungen sind. Durch Integration der Definitionsgleichungen für ds_1, ds_2 . . . erhält man

$$s + N = f(T, p),\ s_1 + N_1 = f_1(T, p) \ldots,$$

wo die N Integrationsconstanten sind, die nicht mehr von T und p, sondern eventuell nur von den n abhängen. Es wird dann

$$S = n\,(s + N) + n_1\,(s_1 + N_1) + n_2\,(s_2 + N_2) + \ldots$$

39) Die Berechnung der Zahlen n führt nun Planck durch einen Kunstgriff durch. Da die N unabhängig von T und p sind, so wendet er die Gleichung für S auf einen Zustand an, der durch so hohe Temperatur und so niederen Druck charakterisirt ist, dass das Wasser sowohl wie alle Salze in den Zustand der idealen Gase übergegangen sind, also ein Gasgemenge bilden, wie es pag. 502 behandelt wurde. Die Entropie S muss dann für diese hohe Temperatur gleich der Entropie dieses Gasgemenges sein.

Da nun für hohe Temperaturen

$$U = n(\gamma T + c) + n_1(\gamma_1 T + c_1) + \ldots$$
$$V = \frac{HT}{p}(n + n_1 + \ldots)$$

ist, so ist

$$ds = \gamma\,\frac{dT}{T} - H\frac{dp}{p} + H\frac{dT}{T},$$

also

$$s = (\gamma + H)\,log\,T - H\,log\,p + k$$

und entsprechende Ausdrücke fur s_1, s_2 . . . etc.

Daher wird also bei sehr hoher Temperatur

$$S = n\,[(\gamma + H)\,log\,T - H\,log\,p + k + N]$$
$$+ n_1\,[(\gamma_1 + H)\,log\,T - H\,log\,p + k_1 + N_1)$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Andererseits ist der Werth der Entropie für ein Gasgemenge oben S. 502 gefunden worden, in entsprechender Bezeichnung

$$S = n\,[\gamma\,log\,T + H\,log\,T - H\,log\,p + k - H\,log\,h]$$
$$+ n_1\,[\gamma_1\,log\,T + H\,log\,T - H\,log\,p + k_1 - H\,log\,h_1]$$
$$\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots\ldots$$

Daraus ergiebt sich, dass die von den Molekülzahlen abhängigen Grössen N, N_1, N_2 . . . folgende Werthe haben

$$N = -H\,log\,h, \qquad N_1 = -H\,log\,h_1, \qquad N_2 = -H\,log\,h_2,$$

wobei

$$h = \frac{n}{n + n_1 + n_2 + \ldots}, \quad h_1 = \frac{n_1}{n + n_1 + n_2 + \ldots}, \quad h_2 = \frac{n_2}{n + n_1 + n_2 + \ldots}$$

Es wird also nun allgemein

$$S = n\,(s - H\,log\,h) + n_1(s_1 - H\,log\,h_1) + n_2(s_2 - H\,log\,h_2)$$

und daher wird jetzt das thermodynamische Potential, wenn man zur Abkürzung

$$u - Ts + pv = \varphi, \qquad u_1 - Ts_1 + pv_1 = \varphi_1 \text{ u. s. w.}$$

setzt

$$\Phi = n\,(\varphi + HT\,log\,h) + n_1(\varphi_1 + HT\,log\,h_1) + n_2(\varphi_2 + HT\,log\,h_2) + \ldots$$

Die Aenderung von Φ bei einer Aenderung der Molekülzahlen dn, dn_1 . . . ist

$$d\Phi = \frac{\partial\Phi}{\partial n}dn + \frac{\partial\Phi}{\partial n_1}dn_1 + \frac{\partial\Phi}{\partial n_2}dn_2 + \ldots$$
$$= [\varphi + HT(log\,h + 1)]\,dn + [\varphi_1 + HT(log\,h_1 + 1)]\,dn_1 + \ldots$$

Verhalten sich die Aenderungen

$$dn : dn_1 : dn_2 \ldots = \nu : \nu_1 : \nu_2 \ldots$$

so ist die Bedingung des Gleichgewichts ($d\Phi = 0$)

$$HT(\nu + \nu_1 + \nu_2 \ldots \nu_i) + HT log\,(h^{\nu} h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} \ldots) = -(\nu\varphi + \nu_1\varphi_1 + \nu_2\varphi_2 \ldots).$$

Rechts steht eine Function von p und T allein, die wir, durch HT dividirt, mit $log\,\psi(p, T)$ bezeichnen

$$-\frac{1}{HT}(\nu\varphi + \nu_1\varphi_1 + \nu_2\varphi_2 \ldots) = log\,\psi(p, T).$$

Ferner ist $\nu + \nu_1 + \nu_2 \ldots \nu_i$ für alle Reactionen, die ohne Aenderung der Gesammtzahl der Moleküle verlauten, gleich 0, sonst sei es gleich ν_0, eine Constante, die in $\psi(p, T)$ eingeht. Dann ist die Gleichgewichtsbedingung

$$h^{\nu} h_1^{\nu_1} h_2^{\nu_2} \ldots = \psi(p_1 T).$$

40) Diese Gleichung giebt die Gesetze des Gleichgewichts in verdünnten Lösungen. Sie ist eine Verallgemeinerung der Formel von GULDBERG-WAAGE[1]). Auf ihre Bestätigungen, die mehr auf chemischem Gebiet liegen, kann hier nicht eingegangen werden. Man findet ausführliches darüber in dem Lehrbuch der allgemeinen Chemie von OSTWALD[2]).

Die Grösse $\psi(p, T)$ wird als Affinitätsconstante bezeichnet. Sie ist also eine Constante insofern, als sie nicht von den Molekülzahlen abhängt, aber sie hängt von Temperatur und Druck ab. Die Abhängigkeit vom Druck ist gegeben durch

$$\frac{\partial}{\partial p} log\,\psi(p, T) = -\frac{1}{HT}\left(\nu\frac{\partial\varphi}{\partial p} + \nu_1\frac{\partial\varphi_1}{\partial p} + \nu_2\frac{\partial\varphi_2}{\partial p} + \ldots\right) = -\frac{1}{HT}(\nu v + \nu_1 v_1 + \nu_2 v_2 \ldots$$

Die Klammergrösse giebt die Aenderung des Volumens bei der Reaction V_0. Es ist also

$$\frac{\partial}{\partial p} log\,\psi(p, T) = -\frac{V_0}{HT}.$$

Die Abhängigkeit von der Temperatur ist gegeben durch

$$\frac{\partial}{\partial T} log\,\psi(p T) = -\frac{1}{HT}\left(\nu\frac{\partial\varphi}{\partial T} + \nu_1\frac{\partial\varphi_1}{\partial T} + \ldots\right) + \frac{1}{HT^2}(\nu\varphi + \nu_1\varphi_1 + \ldots$$
$$= +\frac{1}{HT}(\nu s + \nu_1 s_1 + \nu_2 s_2 \ldots) + \frac{1}{HT^2}(\nu\varphi + \nu_1\varphi_1 \ldots)$$
$$= \frac{1}{HT^2}[\nu(Ts + \varphi) + \nu_1(Ts_1 + \varphi_1)] \quad . \quad = \frac{\Sigma\nu_i(u_i + pv_i)}{HT^2}.$$

Nun ist $\Sigma\nu_i(u_i + pv_i)$ gleich der bei der Reaction entstehenden Aenderung der inneren Energie + der dabei geleisteten Arbeit, falls Druck und Temperatur constant bleiben. Bezeichnen wir die zu dieser Leistung nöthige Wärmemenge mit Q_0, so ist

$$\frac{\partial}{\partial T} log\,\psi(p_1 T) = \frac{Q_0}{HT^2}.$$

---

[1]) GULDBERG und WAAGE, Journ. prakt. Chemie 19, pag. 91. 1879.

[2]) OSTWALD, Lehrbuch d. allg. Chemie, 1. Aufl. II, pag. 651 ff. 1889.

2) Dampfspannung verdünnter Lösungen von Salzen.

41) Physikalische Anwendungen vom Interesse der obigen allgemeinen Formel lassen sich auf die Aenderung des Aggregatzustandes machen, wie PLANCK[1]) gezeigt hat. Es ist bekannt, dass über wässrigen Salzlösungen reiner Wasserdampf sich befindet, ebenso über Lösungen von Stoffen, wie Schwefelsäure, welche sehr viel kleinere Dampfspannungen bei gleicher Temperatur haben, als Wasser.

Besteht nun unser System aus einer sehr verdünnten Lösung, welche n Moleküle Wasser und n_1 Moleküle Salz enthält, und aus darüberstehendem Wasserdampf von n' Molekülen, so haben die Concentrationen die Werthe

$$h = \frac{n}{n + n_1}, \qquad h_1 = \frac{n_1}{n + n_1}, \qquad h' = \frac{n'}{n'} = 1.$$

Im Falle des Gleichgewichts muss also sein, da bei der Verdampfung der Lösung

$$\nu = -1, \qquad \nu_1 = 0, \qquad \nu' = +1$$

ist

$$log\left(\frac{h'}{h}\right) = -\frac{(\varphi' - \varphi)}{HT}$$

oder

$$log\left(1 + \frac{n_1}{n}\right) = -\frac{(\varphi' - \varphi)}{HT}.$$

Da $\frac{n_1}{n}$ sehr klein ist, so ist auch

$$\frac{n_1}{n} = -\frac{(\varphi' - \varphi)}{HT}.$$

Bezeichnet man nun den Druck über reinem Wasser bei der gegebenen Temperatur T mit P_0, und die Werthe von φ' und φ bei T und P_0 mit φ'_0 φ_0, so ist

$$\varphi' - \varphi = \varphi'_0 - \varphi_0 + (P - P_0)\left(\frac{\partial \varphi'}{\partial p} - \frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_0.$$

Nun ist $\left(\frac{\partial \varphi'}{\partial p}\right)_0 = v'_0$ $\left(\frac{\partial \varphi}{\partial p}\right)_0 = v_0$ und für reines Wasser ist $\varphi'_0 - \varphi_0 = 0$, also wird

$$\varphi' - \varphi = (P - P_0)(v' - v)_0$$

also

$$\frac{n_1}{n} = \frac{(P_0 - P)(v' - v)_0}{HT}.$$

Da v_0 das Molekularvolumen von flüssigem Wasser klein gegen v_0' (Molekularvolumen von gesättigtem Wasserdampf) ist, und da man für v_0' bei Zugrundelegung des MARIOTTE-GAY LUSSAC'schen Gesetzes schreiben kann

$$\frac{v'_0}{T} = \frac{H}{P_0},$$

so wird

$$\frac{n_1}{n} = \frac{P_0 - P}{P_0}.$$

Die relative Dampfdruckerniedrigung ist gleich dem Verhältniss der Molekülzahlen von gelöstem Körper und Lösungsmittel.

Der Satz sagt zunächst aus, dass die Dampfspannungserniedrigung bei gleicher numerischer Concentration unabhängig ist von der Natur des gelösten Stoffes. Es ist bekannt, dass durch RAOULT u. A. dieser Satz experimentell bestätigt ist[2]).

---

[1]) PLANCK, l. c., pag. 495.

[2]) S. OSTWALD, Lehrbuch der allg. Chemie, 2. Aufl. I, pag. 705. 1891.

3) Gefrierpunktserniedrigung verdünnter Lösungen.

42) In eben derselben Weise ergiebt sich, da aus einer Salzlösung nur reines Wasser ausfriert, dass beim Gefrierpunkt Gleichgewicht zwischen Flüssigkeit und festem Körper existirt, wenn

$$\frac{n_1}{n} = -\left(\frac{\varphi' - \varphi}{HT}\right),$$

wobei φ' sich auf das Eis, φ sich auf die Lösung bezieht.

Wenn nun die Gefriertemperatur des reinen Wassers mit T_0, die der Salzlösung mit T bezeichnet wird, so ist

$$\varphi' - \varphi = (T - T_0)\left(\frac{\partial \varphi'}{\partial T} - \frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_0.$$

Da nun $\left(\frac{\partial \varphi'}{\partial T}\right)_0 = -S_0'$, $\left(\frac{\partial \varphi'}{\partial T}\right)_0 = -S_0$ ist, so ist $S_0 - S'_0$ die Aenderung der Entropie beim Uebergang von 1 Mol. Eis in Wasser. Ist also q_0 die Schmelzwärme für 1 Mol. Eis, so ist

$$\frac{\partial \varphi'}{\partial T} - \frac{\partial \varphi}{\partial T} = -(S' - S) = \frac{q_0}{T_0},$$

also ist

$$\frac{n_1}{n} = \frac{(T_0 - T)\, q_0}{H T_0^2}.$$

Drückt man q_0 und H im C. G. S. System aus und setzt $T_0 = 273$, so wird

$$\frac{n_1}{n} = \frac{T_0 - T}{102}.$$

Die Gefrierpunktserniedrigung $T_0 - T$ hängt also nur ab von dem Verhältniss der Molekülzahlen, nicht von der Natur des gelösten Körpers. Auch diese Gleichung ist durch RAOULT geprüft worden und die Abweichungen von ihr haben zur Aufstellung der Theorie der Lösungsdissociation geführt[1]).

4) Verdampfung von Lösungen flüchtiger Stoffe.

43) Bisher war vorausgesetzt, dass der gelöste Körper für sich selbst bei den in Rede stehenden Temperaturen keine merkliche Dampfspannung besitzt. Daher war der Dampf über der Lösung reiner Wasserdampf. Ist diese Voraussetzung nicht mehr erfüllt, so ist der Dampf in ähnlicher Weise gemischt wie die Lösung selbst. Das ist also z. B. der Fall bei der Lösung von Alkoholen oder Fettsäuren in Wasser. Vorausgesetzt wird aber immer noch eine sehr verdünnte Lösung.

Sind in der Flüssigkeit n Moleküle Lösungsmittel und n_1 Moleküle gelöste Substanz vorhanden, in dem Dampf dagegen n' Moleküle des Lösungsmittels und n_1' Moleküle der gelösten Substanz, so sind die numerischen Concentrationen

$$h = \frac{n}{n + n_1}, \qquad h_1 = \frac{n^1}{n + n_1}, \qquad h' = \frac{n'}{n' + n_1'}, \qquad h_1' = \frac{n_1'}{n' + n_1'}.$$

Die allgemeine Gleichgewichtsbedingung ist dann

$$h^{\nu} h_1^{\nu_1} h'^{\nu_1} h_1'^{\nu_1'} = \psi(p, T) = e^{-\frac{1}{HT}(\nu\varphi + \nu_1\varphi_1 + \nu'\varphi' + \nu_1'\varphi_1')}.$$

Es kann hier sowohl aus dem Lösungsmittel, wie aus der gelösten Substanz ein Theil in Dampf übergehen.

Im ersten Fall ist $\nu = -1$, $\nu_1 = 0$, $\nu' = +1$, $\nu_1' = 0$.
Im zweiten Fall ist $\nu = 0$, $\nu_1 = -1$, $\nu' = 0$, $\nu_1' = +1$.

---

[1]) OSTWALD, Lehrbuch ibidem, pag. 741.

Also sind im Gleichgewicht die beiden Bedingungen erfüllt

$$\frac{h'}{h} = \psi(p, T) = e^{-\frac{1}{HT}(\varphi' - \varphi)}$$

$$\frac{h'_1}{h_1} = \psi_1(p, T) = e^{-\frac{1}{HT}(\varphi'_1 - \varphi_1)}.$$

Da $\frac{h'}{h} = \frac{1 + \frac{n_1}{n}}{1 + \frac{n'_1}{n'}}$ ist und der Voraussetzung nach $\frac{n_1}{n}$ und $\frac{n'_1}{n'}$ sehr klein sind, so schreiben sich die beiden Gleichungen, wenn man zu den Logarithmen übergeht

$$\frac{n'_1}{n'} - \frac{n_1}{n} = \frac{\varphi' - \varphi}{HT}$$

$$log\left(\frac{h'_1}{h'}\right) = \frac{1}{HT}(\varphi_1 - \varphi'_1).$$

Ueber die Vergleichung dieser Formeln mit der Erfahrung, s. PLANCK[1]) und WINKELMANN[2]).

5) Wärmetönung bei der Auflösung von Salzen.

44) Das erste Beispiel der Berechnung eines thermochemischen Processes aus der mechanischen Wärmetheorie gab KIRCHHOFF[3]), indem er die Wärmemenge berechnete, welche bei der Auflösung eines Salzes in Wasser frei wird oder zugeführt werden muss.

Zu diesem Zweck dachte er sich folgenden Kreisprocess ausgeführt, der vollständig bei einer und derselben Temperatur T verlaufen soll.

Zu Anfang mögen w Kilo Wasser und s Kilo Salz getrennt vorhanden sein.

Der erste Schritt besteht nun darin, dass man das Salz in das Wasser schüttet. Es entsteht eine gewisse positive oder negative Wärmemenge Q, welche die Temperatur der Lösung erhöhen oder erniedrigen würde, wenn man sie nicht ableitet. Es soll diese Ableitung in ein Reservoir von der Temperatur T vorgenommen werden (eventuell Zuführung der Wärme aus dem Reservoir). Man hat nun die Salzlösung bei der Temperatur T. Diese hat bei dieser Temperatur eine gewisse Spannung des gesättigten Wasserdampfs μ, welche kleiner ist, als die Spannung P über reinem Wasser.

Der zweite Schritt besteht darin, dass man bei derselben Temperatur T durch Vergrösserung des Dampfraumes das gesammte Wasser in gesättigten Wasserdampf überführt. Dabei leistet der Dampf nach aussen eine gewisse Arbeit A_1 und es wird ihm eine Wärmemenge q_1 zugeführt.

Der dritte Schritt besteht darin, dass man durch weitere Ausdehnung des Volumens den Wasserdampf ungesättigt macht und ihn schliesslich so weit verdünnt, dass er ein ideales Gas ist. Dabei leistet das Gas eine zweite Arbeit A_2 und erfordert die Zufuhr einer Wärmemenge q_2. Nun schiebt man eine Scheidewand zwischen das Salz und das ideale Gas.

Der vierte Schritt besteht darin, dass man den idealen Wasserdampf comprimirt, bis das erste Tröpfchen Wasser sich condensirt, d. h. bis der Wasserdampf den Druck P bekommt. Dabei muss an dem Gas Arbeit B_2 geleistet werden und er giebt eine Wärmemenge r_2 ab.

---

[1]) PLANCK, Ostw. Zeitschr. 2, pag. 405. 1888.

[2]) WINKELMANN, Wied. Ann. 39, pag. 1. 1890.

[3]) KIRCHHOFF, ges. Abh. pag. 454.

Der fünfte Schritt besteht darin, dass man durch weitere Verkleinerung des Volumens den Wasserdampf ganz condensirt. Dabei wird eine Arbeit B_1 verbraucht und eine Wärmemenge r_1 abgegeben.

Zum Schluss ist also Wasser und Salz getrennt, der Kreisprocess ist geschlossen.

Dieser Kreisprocess ist im Ganzen nicht umkehrbar. Denn wenn man umgekehrt das Wasser zunächst in ein ideales Gas überführt und dann allmählich über dem Salz condensirt, so erhält man die Salzlösung, aber man hat nun kein Mittel, das Salz von dem Wasser bei derselben Temperatur wieder zu trennen.

Daher ist auf diesen Process im Ganzen nur der erste, nicht aber der zweite Hauptsatz (in der Form der Gleichung) anwendbar. Wohl aber können für die einzelnen umkehrbaren Theile des Processes, nämlich die Verdampfung und Condensation beide Hauptsätze angewendet werden.

Der erste Hauptsatz liefert nun die Gleichung, da Q die entzogene Wärmemenge bedeutet

$$-Q + q_1 + q_2 - r_1 - r_2 = A_1 + A_2 - B_2 - B_1.$$

Wir wollen annehmen, dass wir 1 Kilo Salz haben und so viel Wasser, w Kilo, dass wir gerade eine gesättigte Salzlösung erhalten. Wir bekommen dann die Wärmetönung bei der Bildung einer gesättigten Salzlösung Nun ist

$$A_1 = \int p\,dv = \mu \int dv.$$

Bezeichnet x die in einem Moment der Verdampfung vorhandene Dampfmenge, s' das specifische Volumen des gesättigten Dampfes beim Druck μ und σ' das der Salzlösung, so ist

$$v = (w + 1 - x)\,\sigma' + x s' = x(s - \sigma') + (w + 1)\,\sigma'$$
$$dv = dx\,(s' - \sigma')$$

und das Integral geht von $x = 0$ bis $x = w$, also

$$A_1 = \mu w\,(s' - \sigma').$$

Die Wärmemenge q_1 zur Verdampfung von w Kilo Wasser auf umkehrbarem Wege ist

$$q_1 = w\rho' = wT(s' - \sigma')\frac{d\mu}{dT},$$

wobei ρ' die Verdampfungswärme beim Druck μ' bedeutet.

Ferner nehmen wir zur Berechnung von A_2 an, dass der Dampf bis zu einem grossen Volumen ν ausgedehnt wird und dass derselbe, da er überhitzt ist, dabei sich wie ein ideales Gas verhält. Dann ist der Druck dieses Dampfes $f = \frac{wRT}{v}$, also

$$A_2 = wRT\int_{s'}^{\nu}\frac{dv}{v} = wRT\log\frac{s'}{\nu}.$$

Genau ebenso gross ist aber die Wärmemenge q_2, da das Gas als ideales vorausgesetzt wird.

Die Arbeit B_2 ist entsprechend, wenn s das spec. Volumen des Wasserdampfgases beim Druck P bedeutet

$$B_2 = wRT\int_{s}^{\nu}\frac{dv}{v} = wRT\log\frac{s}{\nu}.$$

Genau ebenso gross ist die Wärmemenge r_2.

Die Arbeit B_1 endlich ist

$$B_1 = P\int dv = Pw(s-\sigma)\int_0^1 dx = P(s-\sigma)w.$$

Die Wärmemenge r_1 ist $r_1 = w\rho = wT(s-\sigma)\frac{dP}{dT}$.

Also erhalten wir, da $q_2 = A_2$ und $r_2 = B_2$ ist

$$Q = P(s-\sigma)w - \mu(s'-\sigma')w + wT(s'-\sigma')\frac{d\mu}{dT} - wT(s-\sigma)\frac{dP}{dT}.$$

In dieser Gleichung kann man zunächst $\sigma' = \sigma$ setzen, d. h. das specifische Volumen der Salzlösung σ' gleich dem des reinen Wassers setzen, wobei man also die Volumenänderung bei der Auflösung vernachlässigt, und kann ferner σ gegen s vernachlässigen. Dann wird

$$Q = (Ps - \mu s')w + wT\left(s'\frac{d\mu}{dT} - s\frac{dP}{dT}\right).$$

Soweit ist die Gleichung noch streng. Nimmt man nun an, was von der Wahrheit bei niedrigen Temperaturen nicht sehr abweicht, dass der Wasserdampf, auch der gesättigte, dem MARIOTTE GAY LUSSAC'schen Gesetz folgt, so ist

$$Ps = \mu s' = RT$$

und

$$s = \frac{RT}{P} \qquad s' = \frac{RT}{\mu},$$

also

$$Q = wRT^2\left(\frac{1}{\mu}\frac{d\mu}{dT} - \frac{1}{P}\frac{dP}{dT}\right) = wRT^2\frac{d}{dT}\left(log\frac{\mu}{P}\right).$$

Dies ist die KIRCHHOFF'sche Gleichung. Man sieht, dass sie einfach darauf hinauskommt, dass Q gleich der Differenz der Verdampfungswärmen beim Druck μ und beim Druck P gesetzt wird, wozu noch die Arbeit $(Ps - \mu s')w$ kommt, die der Arbeit entspricht, welche durch die Compression des Gases von s nach s' geleistet wird, wenn das Gas nicht dem MARIOTTE'schen Gesetz entspricht.

Diese Gleichung entspricht der Erfahrung nicht besonders[1]). Der Grund ist bisher unbekannt.

6) Salzlösungen beliebiger Concentration.

45) Für nicht sehr verdünnte Salzlösungen, die den oben pag. 508 angeführten Bedingungen nicht genügen, lässt sich das thermodynamische Potential bisher nicht explicite darstellen als Function der Concentrationen. Dasselbe wird dann eine complicirte Function derselben. Man kann aber in folgender Weise, die zuerst von HELMHOLTZ[2]) angegeben, dann von DUHEM[3]) ausführlich benutzt wurde, einige Eigenschaften der Salzlösungen, namentlich die Fragen nach der grösseren oder geringeren Lösung von verschiedenen Salzen in derselben oder in verschiedenen Flüssigkeiten behandeln.

Es sei eine Salzlösung gegeben, welche n Moleküle Wasser und n_1 Moleküle Salz enthalten. Das Verhältniss $h = \frac{n}{n+n_1}$ nennen wir wieder die nume-

[1]) KIRCHHOFF, POGG. Ann. 103, pag. 177. 1858; 104, pag. 612. 1858. — WÜLLNER, POGG. Ann. 104, pag. 478. 1858. — ARONS, WIED. Ann. 25, pag. 408. 1885. — DUHEM, OSTW. Z. 2, pag. 568. 1888.

[2]) HELMHOLTZ, Ges. Abh. II, pag. 987.

[3]) DUHEM, le potentiel thermodyn., pag. 32.

rische Concentration. Das thermodynamische Potential des ganzen Systems werden wir setzen können

$$\Phi = nG + n_1 F_1,$$

wo G und F_1 aber nicht etwa die Bedeutung des thermodynamischen Potentials von 1 Molekül Wasser, resp. Salz haben. Wenn die Menge des Wassers und des Salzes λ mal so gross wird, so haben wir ein System, dessen Potential ist

$$\lambda\Phi = \lambda nG + \lambda n_1 F.$$

Daraus folgt, dass Φ eine Function des ersten Grades von n und n_1, dass also G und F nicht mehr von n und n_1 explicite, sondern nur von $h_1 = \frac{n^1}{n + n_1}$ oder von $h = \frac{n}{n + n_1}$ abhängen können, die aber in der Beziehung stehen, dass $h + h_1 = 1$ ist.

Es ist

$$G = \frac{\partial\Phi}{\partial n}, \qquad F_1 = \frac{\partial\Phi}{\partial n_1}.$$

Bei wachsender Verdünnung wächst G und nimmt F_1 ab. Es seien nämlich 2 Systeme gegeben

1) ein System mit $n + dn$ Mol. Wasser und n_1 Mol. Salz
2) „ „ „ $n - dn$ „ „ „ n_1 „ „

Die thermodynamischen Potentiale sind

$$\Phi_1 = \Phi + \frac{\partial\Phi}{\partial n} dn + \tfrac{1}{2}\frac{\partial^2\Phi}{\partial n^2} dn^2 + \ldots$$

$$\Phi_2 = \Phi - \frac{\partial\Phi}{\partial n} dn + \tfrac{1}{2}\frac{\partial^2\Phi}{\partial n^2} dn^2 - \ldots$$

Beide zusammen haben also ein Potential

$$\Phi_1 + \Phi_2 = 2\Phi + \frac{\partial^2\Phi}{\partial n^2} dn^2 + \ldots = 2\Phi + \frac{\partial G}{\partial n} dn^2.$$

Bringt man beide zusammen, so sind sie nicht im Gleichgewicht, sondern vermischen sich und bilden eine einzige Lösung mit 2 Φ. Dabei nimmt also das thermodynamische Potential ab um

$$\Phi_1 + \Phi_2 - 2\Phi = \frac{\partial G}{\partial n} dn^2,$$

und da diese Abnahme positiv sein muss, so folgt

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n}\right)_{n_1} > 0.$$

Ebenso kann man zeigen, dass $\left(\frac{\partial F_1}{\partial n}\right)_{n_1} < 0$ ist, wobei der Index angeben soll, dass n_1 constant erhalten bleiben soll. Daraus folgt, G nimmt ab, wenn h_1 wächst, und F_1 nimmt zu, wenn h_1 wächst.

46) Besteht also ein System aus m Molekülen festen Salzes und einer Salzlösung desselben Salzes, welche n Moleküle Wasser und n_1 Moleküle Salz enthält, so ist die Bedingung für das Gleichgewicht folgende. Es sei $\Omega(p, T)$ das thermodynamische Potential von 1 Molekül des festen Salzes (eine Function von p und T allein), so ist das thermodynamische Potential des ganzen Systems

$$\Psi = m\Omega + nG + n_1 F_1.$$

Irgend eine Aenderung des Systems kann nur darin bestehen, dass die Zahl m um dm, und n_1 um dn_1 wächst. Da $dn_1 = -dm$ sein muss, so folgt als Zunahme des thermodynamischen Potentials

$$d\Psi = (F_1 - \Omega)\, dn_1.$$

Im Falle des Gleichgewichts muss also

$$F_1 - \Omega = 0,$$

oder ausgeschrieben

$$F_1 (h_1, p, T) - \Omega (p, T) = 0$$

sein. Dies giebt eine Gleichung

$$h_1 = f (p, T),$$

welche die Concentration der Lösung im Falle des Gleichgewichts als Function von p und T darstellt. Es ist dies die Gleichung der Löslichkeitscurve.

47) Sind 2 Salzlösungen, welche dasselbe Salz, aber verschiedene Lösungsmittel enthalten, in Berührung gebracht, und ist das thermodynamische Potential der beiden Lösungen

$$\Phi = n G + n_1 F_1$$
$$\Phi' = n' G' + n'_1 F'_1,$$

wo G und F Functionen von $h = \frac{n_1}{n + n_1}$, und G' und F' Functionen von $h' = \frac{n_1'}{n' + n_1'}$ sind, so kann eine Veränderung dadurch geschehen, dass Salz von der ersten Lösung in die zweite übergeht, oder umgekehrt, d. h. dass

$$dn_1 = - dn'_1$$

ist. Die Bedingung für das Gleichgewicht ist also

$$(F_1 - F'_1) = 0$$

oder

$$\varphi(h_1) = \varphi' (h').$$

Bei bestimmtem Druck und bestimmter Temperatur ist also das Verhältniss der Concentration bestimmt.

Ist ausserdem noch festes Salz mit beiden Flüssigkeiten in Berührung, so ist das gesammte Potential

$$\Psi = m\Omega + nG + n_1 F_1 + n' G' + n'_1 F'_1.$$

Aendern sich alle Grössen um $dm, dn, dn_1 \ldots .$ u. s. f., so ist zum Gleichgewicht nöthig, dass

$$\Omega dm + G dn + F_1 dn_1 + G' dn' + F'_1 dn'_1 = 0$$

ist. Setzen wir für $dm, dn \ldots .$ die kleinsten möglichen Zahlen, wie oben, also

$$dm : dn : dn_1 \ldots . = \mu : \nu : \nu_1 : \nu' : \nu'_1$$

so wird die Gleichgewichtsbedingung

$$\mu\Omega + \nu G + \nu_1 F_1 + \nu' G' + \nu'_1 F'_1 = 0.$$

Es können hier drei verschiedene Aenderungen vor sich gehen

$$\begin{array}{lllll} \mu = -1 & \nu_1 = +1 & \nu = 0 & \nu' = 0 & \nu'_1 = 0 \\ \mu = -1 & \nu'_1 = +1 & \nu = 0 & \nu' = 0 & \nu_1 = 0 \\ \nu_1 = -1 & \nu'_1 = +1 & \mu = 0 & \nu' = 0 & \nu'_1 = 0. \end{array}$$

Zum Gleichgewicht sind also die drei Gleichungen nöthig

$$(F_1 - \Omega) = 0$$
$$(F'_1 - \Omega) = 0$$
$$F_1 - F'_1 = 0.$$

Die letzte folgt aus den beiden ersten und die ersten beiden geben an, dass sich jede Flüssigkeit so vollständig sättigt, als ob die andere nicht vorhanden wäre.

48) Haben wir 2 Salze in einer Flüssigkeit aufgelöst und sind n_1, n_2 und n die Molekülzahlen der Salze 1 und 2 und des Lösungsmittels, so kommen die beiden Concentrationen in Betracht

$$h_1 = \frac{n_1}{n + n_1 + n_2} \qquad h_2 = \frac{n_2}{n + n_1 + n_2}$$

und das thermodynamische Potential der ganzen Lösung lässt sich setzen

$$\Phi = nG + n_1 F_1 + n_2 F_2.$$

Darin sind G, F_1, F_2 Functionen von p_1, T_1, h_1, h_2.

Daraus lassen sich dann wieder eine Reihe Folgerungen ziehen. In derselben Weise kann man weiter gehen. Wenn man eine Lösung zweier Salze AB und CD hat, die zu doppelter Umsetzung in AC und BD Veranlassung geben, so wird man ein System zu betrachten haben, das aus einem Gemisch der 4 festen Salze AB, AC, CD, BD besteht und aus einer Lösung, die die 4 Salze aufgelöst enthält. Sind n_1, n_2, n_3, n_4 die Molekülzahlen dieser Salze in der Lösung, n die des Wassers, m_1, m_2, m_3, m_4 die des festen Gemisches der festen Salze, so wird das thermodynamische Potential des ganzen Systems in leicht verständlicher Schreibweise sein

$$\Psi = m_1 \Omega_1 + m_2 \Omega_2 + m_3 \Omega_3 + m_4 \Omega_4 + nG + n_1 F_1 + n_2 F_2 + n_3 F_3 + n_4 F_4$$

worin Ω_1, Ω_2, Ω_2, Ω_4 nur von p und T, die Grössen G, F_1, F_2. F_3, F_4 aber ausser von p und T noch von den 4 Concentration ($N = n + n_1 + n_2 + n_3 + n_4$ gesetzt)

$$h_1 = \frac{n_1}{N}, \quad h_2 = \frac{n_2}{N}, \quad h_3 = \frac{n_3}{N}, \quad h_4 = \frac{n_4}{N}$$

und zwar im Allgemeinen jede Function von allen vier h abhängen. Verhalten sich die Aenderungen der Molekülzahlen,

$$dm_1 : dm_2 : dm_3 : dm_4 : dn : dn_1 : dn_2 : dn_3 : dn_4 = \mu_1 : \mu_2 : \mu_3 : \mu_4 : \nu : \nu_1 : \nu_2 : \nu_3 : \nu_4,$$

so besteht Gleichgewicht, wenn für jede mögliche Veränderung ist

$$0 = \mu_1 \Omega_1 + \mu_2 \Omega_2 + \mu_3 \Omega_3 + \mu_4 \Omega_4 + \nu G + \nu_1 F_1 + \nu_2 F_2 + \nu_3 F_3 + \nu_4 F_4.$$

Die möglichen Aenderungen sind nun hier

1) $\mu_1 = -1$ $\nu_1 = +1$; 2) $\mu_2 = -1$ $\nu_2 = +1$; 3) $\mu_3 = -1$ $\nu_3 = +1$
4) $\mu_4 = -1$ $\nu_4 = +1$; 5) $\nu_1 = -1$ $\nu_2 = -1$ $\nu_3 = +1$ $\nu_4 = +1$.

Man erhält daraus die Bedingungen des Gleichgewichts. Diese Formeln, die sich auf beliebig complicirte Fälle anwenden lassen, geben aber so lange nur formale Resultate, keine experimentell beobachtbaren Beziehungen, als nicht die Werthe der Functionen G, F, . . . explicite darzustellen sind.

VII. Weitere Anwendungen der mechanischen Wärmetheorie.

Mit den in den vorstehenden Abschnitten besprochenen Erscheinungen ist die Anwendungsfähigkeit der thermodynamischen Grundsätze noch lange nicht erschöpft. Ausser auf eine Reihe minder wichtiger oder minder geklärter Phänomene sind die beiden Hauptsätze insbesondere auf elektrische und technische Probleme angewendet worden. Es kann auf diese, die zum Theil in anderen Abschnitten dieses Handbuches behandelt sind, nur hingewiesen werden.

1) Thermoelektricität,
   s. Handbuch Bd. III, 1, pag. 387 ff.
2) Arbeits- und Wärmeerscheinungen in der Kette,
   s. Handbuch Bd. III, 1, pag. 417 ff.

3) Theorie der Dampfmaschinen, der Kältemaschinen der Gasmotoren.

Für die Theorie der ersten beiden Maschinen erschien das vorzügliche Werk von ZEUNER, Technische Thermodynamik Bd. II, 3. Aufl. Leipzig 1891. Ueber die Theorie der Gasmotoren s. das Werk von SCHÖTTLER über Gasmotoren.

4) Meteorologische Erscheinungen.

W. SIEMENS, WIED. Ann. 28, pag. 263. 1886.

W. v. BEZOLD, Berl. Akadber. 1888, pag. 485 u. 1183.

5) Capillarität.

Die Capillaritätserscheinungen auf Grund der beiden Hauptsätze sind behandelt von GIBBS, Thermodynamische Studien, pag. 258.

VAN DER WAALS, OSTW. Zeitschr. 13, pag. 657. 1894.

DUHEM, Compt. rend. 102, pag. 1548. 1886.

Einzelne Probleme, s.

R. v. HELMHOLTZ, WIED. Ann. 27, pag. 508. 1886.

WARBURG, WIED. Ann. 28, pag. 394. 1886.

STEFAN, WIED. Ann. 29, pag. 655. 1886.

V. v. LANG, Wien. Ber. 99, II a, pag. 809. 1891.

6) Hygroskopische Erscheinungen.

DUHEM, Journ. de phys. (2) 5, pag. 103. 1881.

7) Katalytische Erscheinungen.

TOMMASI, Rend. Lomb. (2) 11 fasc. 3. 1878.

8) Theorie der Kryohydrate.

PARKER, Phil. mag. (5) 25, pag. 406. 1888.

9) Thermodynamik des Turmalins und der Muskelcontraction.

RIECKE, WIED. Ann. 49, pag. 430. 1890.

10) Endothermische Reactionen.

PELLAT, Compt. rend. 107, pag. 34. 1888.

11) Elastische Körper.

PLANCK, München, ACKERMANN 1881.

12) Permanente Deformationen.

BRILLOUIN, Journ. de phys. (2) 7, pag. 148. 1888; Compt. rend. 106, pag. 416. 482. 537. 589. 1888.

13) Gesetz von DULONG und PETIT über Atomwärme.

MOUTIER, Bull. Soc. Philomath (7) 1, pag. 3. 1877.

WILLOTTE, Compt. rend. 89, pag. 540. 564. 1879. GRAETZ.

Die kinetische Theorie der Gase.

Einleitung.

Stellt man sich, wie es die moderne Theorie thut, die Wärme als eine Art der Bewegung der kleinsten Körpertheilchen vor, so hat man sich unter der Wärmemenge, die in einem Körper enthalten ist, einen entsprechenden Betrag von kinetischer Energie zu denken, welchen die kleinsten Theilchen des Körpers besitzen. Diese Energiemenge ist durch die Bewegungsform der kleinsten Theilchen bedingt. Zwar liegen bereits für die verschiedenen Aggregatzustände entsprechende Anschauungen über diese Bewegungsform vor, aber einer erweiterten und vertieften Bearbeitung hat sich vorläufig nur der gasförmige, zum Theil der flüssige Zustand zu erfreuen.