Ueber verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie;

von

R. Clausius.

(Vorgetragen in der naturforsch. Gesellschaft den 24. April 1865.)

In meinen bisherigen Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie habe ich vorzugsweise den Zweck verfolgt, eine sichere Basis für die Theorie zu gewinnen, indem ich namentlich den zweiten Hauptsatz, welcher dem Verständnisse viel schwerer zugänglich ist, als der erste, in seine einfachste und zugleich allgemeinste Form zu bringen und seine Nothwendigkeit zu beweisen suchte. Specielle Anwendungen habe ich nur in soweit durchgenommen, als sie mir entweder als Beispiele zur Erläuterung zweckmässig, oder für die Praxis von besonderem Interesse zu sein schienen.

Je mehr nun aber die mechanische Wärmetheorie in ihren Principien als richtig anerkannt wird, desto mehr tritt in physikalischen und mechanischen Kreisen das Bestreben hervor, sie auf verschiedenartige Erscheinungen anzuwenden, und da die betreffenden Differentialgleichungen etwas anders behandelt werden müssen, als die sonst gewöhnlich vorkommenden Differentialgleichungen von äusserlich ähnlichen Gestalten, so stösst man bei den Rechnungen häufig auf Schwierigkeiten, welche der Ausführung hinderlich in den Weg treten, oder zu Fehlern Veranlassung geben. Unter diesen Umständen habe ich geglaubt, den Physikern und Mechanikern einen Dienst zu erweisen, wenn ich die Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie, indem ich von ihren allgemeinsten Formen ausgehe, in verschiedene andere auf specielle Voraussetzungen bezügliche Formen bringe, in welchen sie sich auf die verschiedenartigen besonderen Fälle unmittelbar anwenden lassen, und demnach bequemer für den Gebrauch sind, als in jenen allgemeinen Formen.

§ 1. Die ganze mechanische Wärmetheorie beruht auf zwei Hauptsätzen, dem Satze von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit und dem Satze von der Aequivalenz der Verwandlungen.

Um den ersten Satz analytisch auszudrücken, denken wir uns irgend einen Körper, welcher seinen Zustand ändert, und betrachten die Wärmemenge, welche ihm während dieser Zustandsänderung mitgetheilt werden muss. Bezeichnen wir diese Wärmemenge mit Q, wobei eine vom Körper abgegebene Wärmemenge als aufgenommene negative Wärmemenge gerechnet werden soll, so gilt für das einer unendlich kleinen Zustandsänderung entsprechende Element dQ der aufgenommenen Wärme folgende Gleichung:

$$dQ = dU + AdW.$$

Hierin bedeutet U die Grösse, welche ich zuerst in meiner Abhandlung von 1850 in die Wärmelehre eingeführt und als die Summe der hinzugekommenen freien Wärme und der zu innerer Arbeit verbrauchten

Wärme definirt habe.[1]) W. Thomson hat für diese Grösse später den Namen Energie des Körpers vorgeschlagen,[2]) welcher Benennungsweise ich mich, als einer sehr zweckmässig gewählten, angeschlossen habe, wobei ich aber doch glaube, dass man sich vorbehalten kann, in solchen Fällen, wo die beiden in U enthaltenen Bestandtheile einzeln angedeutet werden müssen, auch den Ausdruck Wärme- und Werkinhalt zu gebrauchen, welcher meine ursprüngliche Definition in etwas vereinfachter Form wiedergiebt. W bedeutet die während einer Zustandsänderung des Körpers gethane äussere Arbeit, und A das Wärmeäquivalent für die Einheit der Arbeit oder kürzer das calorische Aequivalent der Arbeit. Hiernach ist AW die nach Wärmemaasse gemessene äussere Arbeit oder, gemäss einer kürzlich von mir vorgeschlagenen bequemeren Benennungsweise, das äussere Werk.[3])

---

1) Poggendorff's Annalen. Bd. LXXIX, S. 385, und Abhandlungensammlung Abth. I, S. 33.

2) Phil. Mag. 4th Ser. Vol. IX, p. 523.

3) Ich will bei dieser Gelegenheit über die Benennungsweise, welche ich in einem in meiner Abhandlungensammlung befindlichen Zusatze vorgeschlagen habe, einiges mittheilen. Es ist nämlich für die in der mechanischen Wärmetheorie vorkommenden Auseinandersetzungen unbequem, dass die Wärme und die mechanische Arbeit nach verschiedenen Maassen gemessen werden, so dass man nicht einfach von der Summe von Wärme und Arbeit oder von der Differenz aus Wärme und Arbeit sprechen kann, sondern dabei immer Ausdrücke wie »Wärmeäquivalent der Arbeit« oder »Arbeitsäquivalent der Wärme« gebrauchen muss. Ich habe daher vorgeschlagen, neben der nach gewöhnlichem mechanischem Maasse gemessenen Arbeit noch eine zweite Grösse einzuführen,

Wenn man der Kürze wegen das äussere Werk durch einen einfachen Buchstaben bezeichnet, indem man setzt:

$$AW = w,$$

---

welche die nach Wärmemaase gemessene Arbeit bedeutet, d. h. denjenigen numerischen Werth der Arbeit, welchen man erhält, wenn man die Arbeitsgrösse, welche einer Wärmeeinheit äquivalent ist, als Einheit der Arbeit annimmt. Für diese Grösse habe ich den Namen Werk vorgeschlagen.

Betrachtet man nun das bei irgend einer Zustandsänderung eines Körpers gethane Werk, so ist in demselben das innere und das äussere Werk zu unterscheiden. Das gesammte innere Werk, welches gethan werden musste, damit der Körper in seinen gegenwärtigen Zustand gelangen konnte, habe ich den Werkinhalt des Körpers genannt. Bei dieser Grösse ist zu bemerken, dass die Bestimmung ihres Werthes nur in der Weise möglich ist, dass man von irgend einem Anfangszustande ausgeht, und dann dasjenige innere Werk bestimmt, welches gethan werden musste, während der Körper von diesem Anfangszustande in seinen gegenwärtigen Zustand überging. Man kann nun den Werkinhalt des Körpers entweder in der Weise angeben, dass man darunter einfach das von dem als gegeben vorausgesetzten Anfangszustande an gethane innere Werk versteht, oder so, dass man zu diesem letzteren noch eine unbekannte Constante addirt, welche den im Anfangszustande schon vorhandenen Werkinhalt bedeutet.

Ebenso verhält es sich natürlich auch mit der Energie, welche aus dem Werkinhalte und dem Wärmeinhalte besteht. Auch sie kann man nur so bestimmen, dass man dabei von irgend einem Anfangszustande ausgeht, und den Energiezuwachs betrachtet, welcher beim Uebergange aus diesem Anfangszustande in den gegenwärtigen Zustand stattfinden musste. Bei der Angabe der Energie kann man sich dann entweder einfach auf diesen von dem gegebenen Anfangszustande an gerechneten Energiezuwachs beschränken, oder man kann sich zu demselben noch eine unbekannte Constante hinzuaddirt denken, welche die im Anfangszustande schon vorhandene Energie bedeutet.

so kann man die vorige Gleichung folgendermaassen schreiben:

$$\text{(I.)} \qquad dQ = dU + dw.$$

Um den zweiten Hauptsatz auf die einfachste Art analytisch auszudrücken, wollen wir annehmen, die Veränderungen, welche der Körper erleidet, bilden einen Kreisprocess, durch welchen der Körper schliesslich wieder in seinen Anfangszustand zurückkommt. Unter dQ sei wieder ein Element der aufgenommenen Wärme verstanden, und T bedeute die vom absoluten Nullpunkte an gezählte Temperatur, welche der Körper in dem Momente hat, wo er dieses Wärmeelement aufnimmt, oder, falls der Körper in seinen verschiedenen Theilen verschiedene Temperaturen hat, die Temperatur des Theiles, welcher das Wärmeelement dQ aufnimmt. Wenn man dann das Wärmeelement durch die dazu gehörige absolute Temperatur dividirt, und den dadurch entstehenden Differentialausdruck für den ganzen Kreisprocess integrirt, so gilt für das so gebildete Integral die Beziehung:

$$\text{(II.)} \qquad \int \frac{dQ}{T} \leqq o,$$

worin das Gleichheitszeichen in solchen Fällen anzuwenden ist, wo alle Veränderungen, aus denen der Kreisprocess besteht, in umkehrbarer Weise vor sich gehen, während in solchen Fällen, wo die Veränderungen in nicht umkehrbarer Weise geschehen, das Zeichen $<$ gilt.[1]

---

[1]) In meiner Abhandlung »über eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie« (Pogg, Ann. Bd. XCIII), in welcher ich zuerst den auf Kreisprocesse bezüg-

§ 2. Wir wollen nun zuerst die in der Gleichung (I.) vorkommenden Grössen in Bezug auf ihr Verhalten bei verschiedenen Arten von Veränderungen des Körpers näher betrachten.

Das äussere Werk, welches gethan wird, während der Körper aus einem gegebenen Anfangszustande in einen bestimmten anderen Zustand übergeht, hängt nicht blos vom Anfangs- und Endzustande, sondern auch noch von der Art des Uebergangs ab.

Erstens kommt es darauf an, ob die äusseren Kräfte, die auf den Körper wirken, und welche entweder von den ihnen entgegen wirkenden eigenen Kräften des Körpers überwunden werden, oder umgekehrt diese letzteren überwinden, (wonach wir das äussere Werk als positiv oder negativ unterscheiden), den eigenen Kräften des Körpers in jedem Augenblicke gleich oder von ihnen verschieden sind, wobei natürlich Verschiedenheiten immer nur in dem Sinne

---

lichen allgemeinsten Ausdruck des zweiten Hauptsatzes gegeben habe, habe ich das Vorzeichen des darin vorkommenden Differentials anders gewählt, als hier, indem dort ein von dem veränderlichen Körper an ein Wärmereservoir abgegebenes Wärmeelement positiv, und ein einem Wärmereservoir entzogenes Wärmeelement negativ gerechnet ist. Bei dieser Wahl der Vorzeichen, welche bei gewissen allgemeinen theoretischen Betrachtungen bequem ist, hat man statt (II.) zu schreiben:

$$\int \frac{dQ}{T} \geqq o.$$

In der vorliegenden Abhandlung aber ist die im Texte getroffene Wahl, wonach eine von dem veränderlichen Körper aufgenommene Wärmemenge als positiv und eine von ihm abgegebene Wärmemenge als negativ gerechnet wird, überall beibehalten.

vorkommen können, dass die überwindende Kraft grösser ist, als die überwundene. Man kann nun freilich sagen, dass jederzeit, wenn überhaupt eine Kraft eine andere überwinden soll, sie dazu grösser sein muss, als diese; da aber der Unterschied zwischen ihnen beliebig klein sein kann, so kann man den Fall, wo absolute Gleichheit stattfindet, als den Grenzfall ansehen, der, wenn er auch in der Wirklichkeit nie erreicht wird, doch theoretisch noch als möglich zu betrachten ist. Wenn Kraft und Gegenkraft verschieden sind, so ist die Art, wie die Veränderung vor sich geht, eine nicht umkehrbare.

Zweitens hängt, wenn festgesetzt ist, dass die Veränderung in umkehrbarer Weise vor sich gehen soll, das äussere Werk noch davon ab, welches die Zwischenzustände sind, die der Körper beim Uebergange aus dem Anfangszustande in den Endzustand nach einander durchläuft, oder, wie man sich bildlich ausdrücken kann, auf welchem Wege der Körper aus dem Anfangszustande in den Endzustand übergeht.

Die Energie des Körpers, deren Element sich in der Gleichung (I.) neben demjenigen des äusseren Werkes befindet, verhält sich ganz anders. Wenn der Anfangs- und Endzustand des Körpers gegeben sind, so ist dadurch die Veränderung, welche die Energie erleidet, vollständig bestimmt, ohne dass man zu wissen braucht, wie der Uebergang aus dem einen Zustande in den anderen stattgefunden hat, indem weder der Weg des Ueberganges noch der Umstand, ob der Uebergang in umkehrbarer oder nicht umkehrbarer Weise geschieht, auf die dabei eintretende

Aenderung der Energie einen Einfluss hat. Wenn also der Anfangszustand und der ihm entsprechende Werth der Energie als gegeben voraus gesetzt werden, so kann man sagen, dass die Energie durch den augenblicklich stattfindenden Zustand des Körpers vollständig bestimmt ist.

Was endlich die während der Zustandsänderung von dem Körper aufgenommene Wärme Q anbetrifft, so muss diese, weil sie die Summe aus der Energieänderung und dem gethanen äusseren Werke ist, von der Art, in welcher der Uebergang des Körpers aus dem einen Zustande in den anderen stattfindet, in gleicher Weise abhängen, wie das äussere Werk.

Um nun das Gebiet, welches wir zunächst zu betrachten haben, abzugrenzen, möge im Folgenden so lange, bis ausdrücklich gesagt wird, dass die nicht umkehrbaren Veränderungen auch in die Untersuchung mit einbegriffen werden sollen, immer vorausgesetzt werden, dass wir es nur mit umkehrbaren Veränderungen zu thun haben.

Die Gleichung (I.), welche den ersten Hauptsatz ausdrückt, gilt sowohl für umkehrbare als auch für nicht umkehrbare Veränderungen, und man braucht sie daher, um sie speciell auf umkehrbare Veränderungen anzuwenden, äusserlich in keiner Weise zu modificiren, sondern muss nur festsetzen, dass unter w und Q dasjenige äussere Werk und diejenige Wärmemenge verstanden werden sollen, welche umkehrbaren Veränderungen entsprechen.

In der Beziehung (II.), welche den zweiten Hauptsatz ausdrückt, hat man, wenn sie auf umkehrbare

Veränderungen angewandt werden soll, erstens ebenfalls unter Q die Wärmemenge zu verstehen, welche sich auf umkehrbare Veränderungen bezieht, und zweitens hat man statt des doppelten Zeichens $\leqq$ einfach das Gleichheitszeichen anzuwenden. Man erhält also für alle umkehrbaren Kreisprocesse die Gleichung:

$$\text{(IIa.)} \qquad \int \frac{dQ}{T} = o.$$

§ 3. Um mit den Gleichungen (I.) und (IIa.) rechnen zu können, wollen wir annehmen, der Zustand des betrachteten Körpers sei durch irgend welche Grössen bestimmt. Fälle, welche besonders oft vorkommen, sind die, wo der Zustand des Körpers durch seine Temperatur und sein Volumen, oder durch seine Temperatur und den Druck, unter welchem er steht, oder endlich durch sein Volumen und den Druck bestimmt ist. Wir wollen uns aber nicht gleich an besondere Grössen binden, sondern wollen zunächst annehmen, der Zustand des Körpers sei durch zwei beliebige Grössen, welche x und y heissen mögen, bestimmt, und diese Grössen wollen wir in den Rechnungen als die unabhängigen Veränderlichen betrachten. Natürlich steht es uns dann bei specielleren Anwendungen immer frei, unter einer dieser Veränderlichen oder unter beiden eine oder zwei der vorher genannten Grössen, Temperatur, Volumen und Druck zu verstehen.

Wenn die Grössen x und y den Zustand des Körpers bestimmen, so muss die Grösse U, die Energie des Körpers, welche nur von dem augenblicklich stattfindenden Zustande des Körpers abhängt, sich durch eine Function dieser beiden Veränderlichen darstellen lassen.

Anders verhält es sich mit den Grössen w und Q. Die Differentialcoefficienten dieser Grössen, welche wir folgendermaassen bezeichnen wollen:

$$(1) \qquad \frac{dw}{dx} = m; \ \frac{dw}{dy} = n$$

$$(2) \qquad \frac{dQ}{dx} = M; \ \frac{dQ}{dy} = N,$$

sind bestimmte Functionen von x und y. Wenn nämlich festgesetzt wird, dass die Veränderliche x in $x + dx$ übergehen soll, während y unverändert bleibt, und dass diese Zustandsänderung des Körpers in umkehrbarer Weise geschehen soll, so handelt es sich um einen vollkommen bestimmten Vorgang, und es muss daher auch das dabei gethane äussere Werk ein bestimmtes sein, woraus weiter folgt, dass der Bruch $\frac{dw}{dx}$ ebenfalls einen bestimmten Werth haben muss. Ebenso verhält es sich, wenn festgesetzt wird, dass y in $y + dy$ übergehen soll, während x constant bleibt.

Wenn hiernach die Differentialcoefficienten des äusseren Werkes w bestimmte Functionen von x und y sind, so muss zufolge der Gleichung (I.) auch von den Differentialcoefficienten der vom Körper aufgenommenen Wärme Q dasselbe gelten, dass auch sie bestimmte Functionen von x und y sind.

Bilden wir nun aber für dw und dQ ihre Ausdrücke in dx und dy, indem wir unter Vernachlässigung der Glieder, welche in Bezug auf dx und dy von höherer Ordnung sind, schreiben:

$$(3) \qquad dw = mdx + ndy$$

$$(4) \qquad dQ = Mdx + Ndy\,,$$

so erhalten wir dadurch zwei vollständige Differentialgleichungen, welche sich nicht integriren lassen, so lange die Veränderlichen x und y von einander unabhängig sind, indem die Grössen m, n und M, N der Bedingungsgleichung der Integrabilität, nämlich:

$$\frac{dm}{dy} = \frac{dn}{dx} \text{ resp. } \frac{dM}{dy} = \frac{dN}{dx}$$

nicht genügen. Die Grössen w und Q gehören also zu denjenigen, welche in der mathematischen Einleitung zur ersten Abtheilung meiner Abhandlungensammlung besprochen wurden, deren Eigenthümlichkeit darin besteht, dass zwar ihre Differentialcoefficienten bestimmte Functionen der beiden unabhängigen Veränderlichen sind, dass sie selbst aber nicht durch solche Functionen dargestellt werden können, sondern sich erst dann bestimmen lassen, wenn noch eine weitere Beziehung zwischen den Veränderlichen gegeben und dadurch der Weg der Veränderungen vorgeschrieben ist.

§ 4. Kehren wir nun zur Gleichung (I.) zurück und setzen darin für dw und dQ die Ausdrücke (3) und (4), und zerlegen ebenso dU in seine beiden auf dx und dy bezüglichen Theile, so lautet die Gleichung:

$$Mdx + Ndy = \left(\frac{dU}{dx} + m\right) dx + \left(\frac{dU}{dy} + n\right) dy.$$

Da diese Gleichung für alle beliebigen Werthe von dx und dy gültig sein muss, so zerfällt sie in folgende zwei:

$$M = \frac{dU}{dx} + m$$

$$N = \frac{dU}{dy} + n$$

Differentiiren wir die erste dieser Gleichungen nach y und die zweite nach x, so erhalten wir:

$$\frac{dM}{dy}=\frac{d^2U}{dxdy}+\frac{dm}{dy}$$

$$\frac{dN}{dx}=\frac{d^2U}{dydx}+\frac{dn}{dx}.$$

Nun ist auf U der für jede Function von zwei unabhängigen Veränderlichen geltende Satz anzuwenden, dass, wenn man sie nach den beiden Veränderlichen differentiirt, die Ordnung der Differentiationen gleichgültig ist, so dass man setzen kann:

$$\frac{d^2U}{dxdy}=\frac{d^2U}{dydx}.$$

Wenn man unter Berücksichtigung dieser letzten Gleichung die zweite der beiden vorigen Gleichungen von der ersten abzieht, so kommt:

$$(5)\qquad \frac{dM}{dy}-\frac{dN}{dx}=\frac{dm}{dy}-\frac{dn}{dx}.$$

In ähnlicher Weise wollen wir nun auch die Gleichung (IIa.) behandeln. Setzen wir in derselben für dQ seinen Werth aus (4) ein, so lautet sie:

$$\int\left(\frac{M}{T}dx+\frac{N}{T}dy\right)=o.$$

Wenn das hier an der linken Seite stehende Integral jedesmal, so oft x und y wieder zu ihren ursprünglichen Werthen gelangen, Null werden soll, so muss der unter dem Integralzeichen stehende Ausdruck das vollständige Differential einer Function von x und y sein, und es muss daher die oben besprochene Bedingungsgleichung der Integrabilität erfüllt sein, welche für diesen Fall folgendermaassen lautet:

$$\frac{d}{dy}\left(\frac{M}{T}\right)=\frac{d}{dx}\left(\frac{N}{T}\right).$$

Führt man hierin die Differentiationen aus, indem man bedenkt, dass die Temperatur des Körpers ebenfalls als Function von x und y zu betrachten ist, so kommt:

$$\frac{1}{T}\cdot\frac{dM}{dy}-\frac{M}{T^2}\cdot\frac{dT}{dy}=\frac{1}{T}\cdot\frac{dN}{dx}-\frac{N}{T^2}\cdot\frac{dT}{dx},$$

oder anders geordnet:

$$(6)\qquad \frac{dM}{dy}-\frac{dN}{dx}=\frac{1}{T}\left(M\frac{dT}{dy}-N\frac{dT}{dx}\right).$$

Den beiden so erhaltenen Gleichungen (5) und (6) wollen wir noch eine etwas andere äussere Gestalt geben. Um nicht zu viele verschiedene Buchstaben in den Formeln zu haben, wollen wir für M und N, welche als abgekürzte Zeichen für die Differentialcoefficienten $\frac{dQ}{dx}$ und $\frac{dQ}{dy}$ eingeführt sind, künftig wieder die Differentialcoefficienten selbst schreiben. Betrachten wir ferner die in (5) an der rechten Seite stehende Differenz, welche, wenn wir auch für m und n wieder die Differentialcoefficienten $\frac{dw}{dx}$ und $\frac{dw}{dy}$ schreiben, lautet:

$$\frac{d}{dy}\left(\frac{dw}{dx}\right)-\frac{d}{dx}\left(\frac{dw}{dy}\right),$$

so ist die durch diese Differenz dargestellte Grösse eine Function von x und y, die gewöhnlich als bekannt anzunehmen ist, indem die von aussen auf den Körper wirkenden Kräfte der directen Beobachtung zugänglich sind, und daraus dann weiter das äussere Werk bestimmt werden kann. Wir wollen diese Differenz, welche im Folgenden sehr häufig vorkommt, die auf xy bezügliche Werkdifferenz nennen, und dafür ein besonderes Zeichen einführen, indem wir setzen:

$$(7) \qquad E_{xy} = \frac{d}{dy}\left(\frac{dw}{dx}\right) - \frac{d}{dx}\left(\frac{dw}{dy}\right).$$

Durch diese Aenderungen in der Bezeichnung gehen die Gleichungen (5) und (6) über in:

$$(8) \qquad \frac{d}{dy}\left(\frac{dQ}{dx}\right) - \frac{d}{dx}\left(\frac{dQ}{dy}\right) = E_{xy}$$

$$(9) \qquad \frac{d}{dy}\left(\frac{dQ}{dx}\right) - \frac{d}{dx}\left(\frac{dQ}{dy}\right) = \frac{1}{T}\left(\frac{dT}{dy}\cdot\frac{dQ}{dx} - \frac{dT}{dx}\cdot\frac{dQ}{dy}\right).$$

Diese beiden Gleichungen bilden die auf umkehrbare Veränderungen bezüglichen analytischen Ausdrücke der beiden Hauptsätze für den Fall, wo der Zustand des Körpers durch zwei beliebige Veränderliche bestimmt ist. Aus diesen Gleichungen ergiebt sich sofort noch eine dritte, welche in sofern einfacher ist, als sie nur die Differentialcoefficienten erster Ordnung von Q enthält, nämlich:

$$(10) \qquad \frac{dT}{dy}\cdot\frac{dQ}{dx} - \frac{dT}{dx}\cdot\frac{dQ}{dy} = TE_{xy}.$$

§ 5. Besonders einfach werden die drei vorstehenden Gleichungen, wenn man als eine der unabhängigen Veränderlichen die Temperatur des Körpers wählt. Wir wollen zu dem Zwecke $y = T$ setzen, so dass nun die noch unbestimmt gelassene Grösse x und die Temperatur T die beiden unabhängigen Veränderlichen sind. Wenn $y = T$ ist, so folgt daraus ohne Weiteres, dass

$$\frac{dT}{dy} = 1$$

ist. Was ferner den Differentialcoefficienten $\frac{dT}{dx}$ anbetrifft, so ist bei der Bildung desselben vorausgesetzt, dass, während x in $x + dx$ übergeht, die andere Veränderliche, welche bisher y hiess, constant bleibe. Da nun gegenwärtig T selbst die andere Veränderliche ist, welche in dem Differentialcoefficienten als constant vorausgesetzt wird, so folgt daraus, dass man zu setzen hat:

$$\frac{dT}{dx} = o.$$

Bilden wir nun zunächst die auf xT bezügliche Werkdifferenz, so lautet diese:

$$\text{(11)} \qquad E_{xT} = \frac{d}{dT}\left(\frac{dw}{dx}\right) - \frac{d}{dx}\left(\frac{dw}{dT}\right),$$

und unter Anwendung dieses Werthes gehen die Gleichungen (8), (9) und (10) über in:

$$\text{(12)} \qquad \frac{d}{dT}\left(\frac{dQ}{dx}\right) - \frac{d}{dx}\left(\frac{dQ}{dT}\right) = E_{xT}$$

$$\text{(13)} \qquad \frac{d}{dT}\left(\frac{dQ}{dx}\right) - \frac{d}{dx}\left(\frac{dQ}{dT}\right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dx}$$

$$\text{(14)} \qquad \frac{dQ}{dx} = TE_{xT}$$

Wenn man das in (14) gegebene Produkt TE_{xT} statt des Differentialcoefficienten $\frac{dQ}{dx}$ in die Gleichung (12) einsetzt, und es, wie dort vorgeschrieben ist, nach T differentiirt, so erhält man noch folgende Gleichung:

$$\text{(15)} \qquad \frac{d}{dx}\left(\frac{dQ}{dT}\right) = T\frac{dE_{xT}}{dT}.$$

§ 6. Bisher haben wir über die äusseren Kräfte, denen der Körper unterworfen ist, und auf welche sich das bei Zustandsänderungen gethane äussere Werk bezieht, keine besondere Annahmen gemacht. Wir wollen nun einen Fall näher betrachten, welcher vorzugsweise häufig vorkommt, nämlich den, wo die einzige vorhandene äussere Kraft, oder wenigstens die einzige, welche bedeutend genug ist, um bei den Rechnungen Berücksichtigung zu verdienen, ein auf die Oberfläche des Körpers wirkender Druck ist, welcher an allen Punkten gleich stark und überall normal gegen die Oberfläche gerichtet ist.

In diesem Falle wird nur bei Volumenänderungen des Körpers äusseres Werk gethan. Nennen wir den auf die Flächeneinheit bezogenen Druck p, so ist die äussere Arbeit, welche gethan wird, wenn das Volumen v um dv zunimmt:

$$dW = pdv,$$

und demgemäss das äussere Werk, d. h. die nach Wärmemaasse gemessene äussere Arbeit:

$$dw = Apdv. \tag{16}$$

Denken wir uns nun, dass der Zustand des Körpers durch zwei beliebige Veränderliche x und y bestimmt sei, so sind der Druck p und das Volumen v als Funktionen von x und y zu betrachten. Wir können also die vorige Gleichung in folgender Form schreiben:

$$dw = Ap\left(\frac{dv}{dx}dx + \frac{dv}{dy}dy\right),$$

woraus folgt:

$$\left\{\begin{aligned} \frac{dw}{dx} &= Ap\frac{dv}{dx} \\ \frac{dw}{dy} &= Ap\frac{dv}{dy}. \end{aligned}\right. \tag{17}$$

Setzen wir diese Werthe von $\frac{dw}{dx}$ und $\frac{dw}{dy}$ in den in (7) gegebenen Ausdruck von E_{xy} ein, und führen die darin angedeuteten Differentiationen aus, und berücksichtigen zugleich, dass $\frac{d^2v}{dxdy} = \frac{d^2v}{dydx}$ sein muss, so erhalten wir:

$$(18)\quad E_{xy} = A\left(\frac{dp}{dy}\cdot\frac{dv}{dx} - \frac{dp}{dx}\cdot\frac{dv}{dy}\right)$$

Diesen Werth von E_{xy} haben wir auf die Gleichungen (8) und (10) anzuwenden.

Sind x und T die beiden unabhängigen Veränderlichen, so erhält man, ganz der vorigen Gleichung entsprechend:

$$(19)\quad E_{xT} = A\left(\frac{dp}{dT}\cdot\frac{dv}{dx} - \frac{dp}{dx}\cdot\frac{dv}{dT}\right),$$

welchen Werth man auf die Gleichungen (12), (14) und (15) anzuwenden hat.

Die einfachsten Formen nimmt der in (18) gegebene Ausdruck an, wenn man entweder das Volumen oder den Druck als eine der unabhängigen Veränderlichen, oder wenn man Volumen und Druck als die beiden unabhängigen Veränderlichen wählt. Für diese Fälle geht nämlich die Gleichung (18), wie sich leicht ersehen lässt, über in:

$$(20)\quad E_{vy} = A\frac{dp}{dy}$$

$$(21)\quad E_{py} = -A\frac{dv}{dy}$$

$$(22)\quad E_{vp} = A.$$

Will man endlich in den Fällen, wo entweder das Volumen oder der Druck als eine unabhängige Veränderliche gewählt ist, die Temperatur als andere unabhängige Veränderliche wählen, so braucht man nur in den Gleichungen (20) und (21) T an die Stelle von y zu setzen.

§ 7. Unter den vorher genannten Umständen, wo die einzige vorhandene fremde Kraft ein gleichmässiger und normaler Oberflächendruck ist, pflegt man als unabhängige Veränderliche, welche den Zustand des Körpers bestimmen sollen, am häufigsten die im vorigen § zuletzt genannten Grössen zu wählen, nämlich Volumen und Temperatur, oder Druck und Temperatur oder endlich Volumen und Druck. Die für diese drei Fälle geltenden Systeme von Differentialgleichungen will ich, obwohl sie sich leicht aus den obigen allgemeineren Systemen ableiten lassen, doch ihrer häufigen Anwendung wegen, hier in übersichtlicher Weise zusammenstellen. Das erste System ist dasjenige, welches ich in meinen Abhandlungen bei Betrachtung specieller Fälle immer angewandt habe.

Wenn v und T als unabhängige Veränderliche gewählt sind:

$$(23)\quad \begin{cases} \dfrac{d}{dT}\left(\dfrac{dQ}{dv}\right)-\dfrac{d}{dv}\left(\dfrac{dQ}{dT}\right)=A\dfrac{dp}{dT} \\ \dfrac{d}{dT}\left(\dfrac{dQ}{dv}\right)-\dfrac{d}{dv}\left(\dfrac{dQ}{dT}\right)=\dfrac{1}{T}\cdot\dfrac{dQ}{dv} \\ \dfrac{dQ}{dv}=AT\dfrac{dp}{dT} \\ \dfrac{d}{dv}\left(\dfrac{dQ}{dT}\right)=AT\dfrac{d^2p}{dT^2}. \end{cases}$$

Wenn p und T als unabhängige Veränderliche gewählt sind:

$$(24)\quad \begin{cases} \dfrac{d}{dT}\left(\dfrac{dQ}{dp}\right)-\dfrac{d}{dp}\left(\dfrac{dQ}{dT}\right)=-A\dfrac{dv}{dT} \\ \dfrac{d}{dT}\left(\dfrac{dQ}{dp}\right)-\dfrac{d}{dp}\left(\dfrac{dQ}{dT}\right)=\dfrac{1}{T}\cdot\dfrac{dQ}{dp} \\ \dfrac{dQ}{dp}=-AT\dfrac{dv}{dT} \\ \dfrac{d}{dp}\left(\dfrac{dQ}{dT}\right)=-AT\dfrac{d^2v}{dT^2}. \end{cases}$$

Wenn v und p als unabhängige Veränderliche gewählt sind:

$$(25)\quad \begin{cases} \dfrac{d}{dp}\left(\dfrac{dQ}{dv}\right) - \dfrac{d}{dv}\left(\dfrac{dQ}{dp}\right) = A \\[2ex] \dfrac{d}{dp}\left(\dfrac{dQ}{dv}\right) - \dfrac{d}{dv}\left(\dfrac{dQ}{dp}\right) = \dfrac{1}{T}\left(\dfrac{dT}{dp}\cdot\dfrac{dQ}{dv} - \dfrac{dT}{dv}\cdot\dfrac{dQ}{dp}\right) \\[2ex] \dfrac{dT}{dp}\cdot\dfrac{dQ}{dv} - \dfrac{dT}{dv}\cdot\dfrac{dQ}{dp} = AT. \end{cases}$$

§ 8. Unter den Fällen, auf welche die Gleichungen des vorigen § Anwendung finden, ist der einfachste der, wo ein homogener Körper von durchweg gleicher Temperatur gegeben ist, welcher unter einem gleichmässigen und normalen Oberflächendrucke steht, und bei Aenderung der Temperatur und des Druckes sein Volumen ändern kann, ohne dabei seinen Aggregatzustand zu ändern.

In diesem Falle hat der Differentialcoefficient $\dfrac{dQ}{dT}$ eine einfache physikalische Bedeutung. Denken wir uns nämlich, dass das Gewicht des Körpers eine Gewichtseinheit sei, so bedeutet dieser Differentialcoefficient, je nachdem bei seiner Bildung das Volumen oder der Druck als constant vorausgesetzt ist, die specifische Wärme bei constantem Volumen oder die specifische Wärme bei constantem Drucke.

Es ist in solchen Fällen, wo die Natur des Gegenstandes es mit sich bringt, dass man die unabhängigen Veränderlichen oft wechseln muss, und wo daher Differentialcoefficienten vorkommen, welche sich nur dadurch von einander unterscheiden, dass die Grösse, welche bei der Differentiation als constant vorausgesetzt wurde, in ihnen verschieden ist, bequem, diesen Unterschied durch ein äusseres Merkmal anzudeuten, damit man ihn nicht immer in Worten anzugeben braucht. Ich will dieses dadurch thun, dass ich den Differentialcoefficienten in Klammern schliesse, und die Grösse, welche bei der Differentiation als constant vorausgesetzt ist, mit einem über ihr angebrachten wagrechten Striche versehen, als Index daneben schreibe. Hiernach sind also die beiden Differentialcoefficienten, welche die specifische Wärme bei constantem Volumen und bei constantem Drucke bedeuten, folgendermaassen zu schreiben:

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{\bar{v}} \text{ und } \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{\bar{p}}.$$

Ferner ist von den drei Grössen, welche in unserm gegenwärtigen Falle bei der Bestimmung des Zustandes des Körpers in Betracht kommen, nämlich Temperatur, Volumen und Druck, jede als Funktion der beiden anderen anzusehen, und man kann daher folgende sechs Differentialcoefficienten bilden:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\bar{v}}, \left(\frac{dp}{dv}\right)_{\bar{T}}; \left(\frac{dv}{dT}\right)_{\bar{p}}, \left(\frac{dv}{dp}\right)_{\bar{T}}; \left(\frac{dT}{dv}\right)_{\bar{p}}, \left(\frac{dT}{dp}\right)_{\bar{v}}.$$

Bei diesen Differentialcoefficienten könnte man die Indices, welche angeben, welche Grösse bei jeder Differentation als constant vorausgesetzt ist, fortlassen, wenn man ein für allemal festsetzt, dass von den drei Grössen T, v und p diejenige, welche in dem Differentialcoefficienten nicht vorkommt, als constant zu betrachten ist. Indessen der Uebersichtlichkeit wegen und weil im folgenden auch Differentialcoefficienten zwischen denselben Grössen vorkommen, bei denen die als constant vorausgesetzte Grösse eine andere ist, als hier, wollen wir, wenigstens in den zunächstfolgenden Gleichungen, die Indices mitschreiben.

Es erleichtert nun die mit diesen sechs Differentialcoefficienten anzustellenden Rechnungen, wenn man die zwischen ihnen stattfindenden Beziehungen im Voraus feststellt.

Zuerst ist klar, dass unter den sechs Differentialcoefficienten dreimal je zwei vorkommen, welche einander reciprok sind. Nehmen wir z. B. die Grösse v als constant an, so hängen die beiden andern Grössen T und p so unter einander zusammen, dass jede von ihnen einfach als Function der anderen anzusehen ist. Ebenso stehen, wenn p als constant angenommen wird, T und v, und wenn T als constant angenommen wird, v und p in dieser einfachen Beziehung zu einander. Man hat also zu setzen:

$$(26)\qquad \frac{1}{\left(\frac{dT}{dp}\right)_{\bar{v}}} = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\bar{v}};\ \frac{1}{\left(\frac{dT}{dv}\right)_{\bar{p}}} = \left(\frac{dv}{dT}\right)_{\bar{p}};\ \frac{1}{\left(\frac{dp}{dv}\right)_{\bar{T}}} = \left(\frac{dv}{dp}\right)_{\bar{T}}.$$

Um ferner die Beziehung zwischen den drei Paaren von Differentialcoefficienten zu erhalten, wollen wir beispielsweise p als Function von T und v betrachten. Dann hat man die vollständige Differentialgleichung:

$$dp = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\bar{v}} dT + \left(\frac{dp}{dv}\right)_{\bar{T}} dv.$$

Wenn wir nun diese Gleichung auf den Fall anwenden wollen, wo p constant ist, so haben wir in ihr zu setzen:

$$dp = o \text{ und } dv = \left(\frac{dv}{dT}\right)_{\bar{p}} dT,$$

wodurch sie übergeht in:

$$o = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\bar{v}} dT + \left(\frac{dp}{dv}\right)_{\bar{T}} \cdot \left(\frac{dv}{dT}\right)_{\bar{p}} dT.$$

Wenn man hieraus dT forthebt, und dann noch mit $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\bar{v}}$ dividirt, so erhält man:

$$(27)\quad \left(\frac{dp}{dv}\right)_{\bar{T}} \cdot \left(\frac{dv}{dT}\right)_{\bar{p}} \cdot \left(\frac{dT}{dp}\right)_{\bar{v}} = -1.$$

Mit Hülfe dieser Gleichung in Verbindung mit den Gleichungen (26) kann man jeden der sechs Differentialcoefficienten durch ein Product oder durch einen Bruch aus zwei anderen Differentialcoefficienten darstellen.

§ 9. Kehren wir nun zur Betrachtung der Wärmeaufnahme und Wärmeabgabe des gegebenen Körpers zurück und bezeichnen die specifische Wärme bei constantem Volumen mit c und die specifische Wärme bei constantem Drucke mit C, so haben wir, wenn wir das Gewicht des Körpers als eine Gewichtseinheit annehmen, zu setzen:

$$\left(\frac{dQ}{dT}\right)_{\bar{v}} = c\,;\ \left(\frac{dQ}{dT}\right)_{\bar{p}} = C.$$

Ferner ist gemäss den Gleichungen (23) und (24):

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right)_{\bar{T}} = AT\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\bar{v}}\,;\ \left(\frac{dQ}{dp}\right)_{\bar{T}} = -AT\left(\frac{dv}{dT}\right)_{\bar{p}}.$$

Hiernach kann man folgende vollständige Differentialgleichungen bilden:

$$(28)\qquad dQ = c dT + AT\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\bar{v}} dv$$

$$(29)\qquad dQ = C dT - AT\left(\frac{dv}{dT}\right)_{\bar{p}} dp.$$

Aus der Vergleichung dieser beiden Ausdrücke von dQ ergiebt sich sofort die Beziehung zwischen den beiden specifischen Wärmen c und C. Gehen wir nämlich von der letzten Gleichung aus, welche sich auf T und p als unabhängige Veränderliche bezieht, so kann man daraus eine Gleichung ableiten, welche sich auf T und v als unabhängige Veränderliche bezieht. Man braucht dazu nur p als Function von T und v zu betrachten, und demgemäss zu schreiben:

$$dp = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\bar{v}} dT + \left(\frac{dp}{dv}\right)_{\bar{T}} dv.$$

Durch Einsetzung dieses Werthes von dp in die Gleichung (29) geht sie über in:

$$dQ = \left[C - AT\left(\frac{dv}{dT}\right)_{\bar{p}} \cdot \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\bar{v}}\right] dT - AT\left(\frac{dv}{dT}\right)_{\bar{p}} \cdot \left(\frac{dp}{dv}\right)_{\bar{T}} dv$$

Wenn man hierin das im letzten Gliede stehende Product zweier Differentialcoefficienten mit Hülfe der Gleichung (27) durch einen einfachen Differentialcoefficienten ersetzt, so kommt:

$$dQ = \left[C - AT\left(\frac{dv}{dT}\right)_{\bar{p}} \cdot \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\bar{v}}\right] dT + AT\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\bar{v}} dv.$$

Vergleicht man diesen Ausdruck von dQ mit dem in (28) gegebenen und bedenkt, dass der Factor von dT in beiden Ausdrücken gleich sein muss, so erhält man folgende die Beziehung zwischen den beiden specifischen Wärmen ausdrückende Gleichung:

$$(30) \qquad c = C - AT\left(\frac{dv}{dT}\right)_{\bar{p}} \cdot \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\bar{v}}.$$

Der hierin vorkommende Differentialcoefficient $\left(\frac{dv}{dT}\right)_{\bar{p}}$ stellt die Ausdehnung des Körpers durch Temperaturerhöhung dar, und ist der Regel nach als bekannt voraus zu setzen. Der andere Differentialcoefficient $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\bar{v}}$ pflegt zwar bei festen und tropfbar flüssigen

Körpern nicht unmittelbar durch Beobachtung bekannt zu sein, aber man kann nach (27) setzen.

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_v = -\frac{\left(\frac{dv}{dT}\right)_p}{\left(\frac{dv}{dp}\right)_T}$$

und in diesem Bruche ist der im Zähler stehende Differentialcoefficient wieder der vorher besprochene, und der im Nenner stehende Differentialcoefficient stellt, wenn er mit dem negativen Vorzeichen genommen wird, die Volumenverringerung durch Druckvermehrung oder die Zusammendrückbarkeit dar, welche man bei einer Anzahl von Flüssigkeiten direct gemessen hat, und bei festen Körpern aus dem Elasticitätscoefficienten näherungsweise berechnen kann. Durch Einführung dieses Bruches geht die Gleichung (30) über in:

$$(31) \qquad c = C + AT\frac{\left(\frac{dv}{dT}\right)_p^2}{\left(\frac{dv}{dp}\right)_T}.$$

Bei der Anwendung dieser Gleichung zu numerischen Rechnungen ist noch zu beachten, dass man in den Differentialcoefficienten als Volumeneinheit den Cubus derjenigen Längeneinheit, welche bei der Bestimmung der Grösse A angewandt ist, und als Druckeinheit den Druck, welchen eine über eine Flächeneinheit verbreitete Gewichtseinheit ausübt, anwenden muss. Auf diese Einheiten hat man daher den Ausdehnungscoefficienten und den Zusammendrückungscoefficienten, wenn sie sich, wie es gewöhnlich der Fall ist, auf andere Einheiten beziehen, zu reduciren.

Da der Differentialcoefficient $\left(\frac{dv}{dp}\right)_T$ immer negativ ist, so folgt daraus, dass die specifische Wärme bei constantem Volumen immer kleiner sein muss als diejenige bei constantem Drucke. Der andere Differentialcoefficient $\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$ ist im Allgemeinen eine positive Grösse. Beim Wasser ist er bei der Temperatur des Maximums der Dichte gleich Null, und demnach sind bei dieser Temperatur die beiden specifischen Wärmen gleich. Bei allen anderen Temperaturen, sowohl unter als über der Temperatur des Maximums der Dichte, ist die specifische Wärme bei constantem Volumen kleiner, als die bei constantem Drucke, denn wenn auch der Differentialcoefficient $\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$ unter dieser Temperatur einen negativen Werth hat, so hat das doch auf den Werth der Formel keinen Einfluss, weil dieser Differentialcoefficient in ihr quadratisch vorkommt.[1])

---

[1]) Um ein Beispiel von der Anwendung der Gleichung (31) zu erhalten, wollen wir das Wasser bei einigen bestimmten Temperaturen betrachten, und die Differenz zwischen den beiden specifischen Wärmen berechnen.

Nach den Beobachtungen von Kopp, deren Resultate z. B. in dem Lehrbuche der phys. und theor. Chemie S. 204 in einigen Zahlenreihen zusammengestellt sind, hat man für Wasser, wenn sein Volumen bei 4^0 als Einheit genommen wird, folgende Ausdehnungscoefficienten:

bei 0^0	$-$	0,000061
„ 25^0	$+$	0,00025
„ 50^0	$+$	0,00045

Nach den Beobachtungen von Grassi (Ann. de chim. et de phys.

Aus den Gleichungen (28) und (29) kann man auch leicht eine vollständige Differentialgleichung für Q ableiten, welche sich auf p und v als unabhängige Veränderliche bezieht. Man braucht dazu nur T als

---

3[e] sér. t. XXXI. p. 437 und Krönig's Journ. für Physik des Auslandes Bd. II. S. 129) hat man für die Zusammendrückbarkeit des Wassers folgende Zahlen, welche die durch eine Druckzunahme um eine Atm. verursachte Volumenverminderung als Bruchtheil des beim ursprünglichen Drucke stattfindenden Volumens angeben:

bei	0^0	0,000050
„	25^0	0,000046
„	50^0	0,000044

Wir wollen nun beispielsweise für die Temperatur von 25^0 die Rechnung durchführen.

Als Längeneinheit wählen wir das Meter und als Gewichtseinheit das Kilogramm. Dann haben wir als Volumeneinheit ein Cubikmeter anzunehmen, uud da ein Kilogramm Wasser bei 4^0 den Raum von 0,001 Cubikmeter einnimmt, so müssen wir, um $\left(\frac{dv}{dT}\right)_{\bar{p}}$ zu erhalten, den oben angeführten Ausdehnungscoefficienten mit 0,001 multipliciren, also:

$$\left(\frac{dv}{dT}\right)_{\bar{p}} = 0{,}00000025 = 25 \cdot 10^{-8}.$$

Bei der Zusammendrückbarkeit ist dem Vorigen nach das Volumen, welches das Wasser bei der betreffenden Temperatur und beim ursprünglichen Drucke, den wir als den gewöhnlichen Druck einer Atm. voraussetzen können, als Einheit genommen. Dieses Volumen ist bei 25^0 gleich 0,001003 Cubikm. Ferner ist eine Atm. Druck als Druckeinheit genommen, während wir den Druck eines Kilogramms auf ein Quadratmeter als Druckeinheit nehmen müssen, wonach eine Atm. Druck durch 10333 dargestellt wird. Demgemäss haben wir zu setzen:

$$\left(\frac{dv}{dp}\right)_{\bar{T}} = -\frac{0{,}000046 \cdot 0{,}001003}{10333} = -45 \cdot 10^{-13}.$$

Ausserdem haben wir bei 25^0 zu setzen : $T = 273 + 25 = 298$ und

Function von p und v zu betrachten, und demgemäss zu setzen:

$$dT = \left(\frac{dT}{dp}\right)_{\bar{v}} dp + \left(\frac{dT}{dv}\right)_{\bar{p}} dv.$$

Substituirt man in der Gleichung (29) diesen Werth für dT so kommt:

$$dQ = \left[C\left(\frac{dT}{dp}\right)_{\bar{v}} - AT\left(\frac{dv}{dT}\right)_{\bar{p}}\right] dp + C\left(\frac{dT}{dv}\right)_{\bar{p}} dv$$

$$= \left(\frac{dT}{dp}\right)_{\bar{v}} \left[C - AT\left(\frac{dv}{dT}\right)_{\bar{p}} \cdot \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\bar{v}}\right] dp + C\left(\frac{dT}{dv}\right)_{\bar{p}} dv.$$

Die im letzten Ausdrucke in der eckigen Klammer stehende Differenz ist nach (30) gleich c, und man kann daher die Gleichung so schreiben:

---

für A wollen wir nach Joule $\frac{1}{424}$ annehmen. Diese Zahlenwerthe in die Gleichung (31) eingesetzt giebt:

$$C - c = \frac{298}{424} \cdot \frac{25^2 \,.\, 10^{-16}}{45 \,.\, 10^{-13}} = 0{,}0098.$$

In derselben Weise ergeben sich aus den obigen Werthen des Ausdehnungscoefficienten und der Zusammendrückbarkeit bei 0° und 50° folgende Zahlen:

bei 0° $C - c = 0{,}0005$
„ 50° $C - c = 0{,}0358$

Wenden wir nun für C, die specifische Wärme bei constantem Drucke, die von Regnault experimentell gefundenen Werthe an, so erhalten wir für die beiden specifischen Wärmen folgende Paare von Zahlen:

bei 0° $\begin{cases} C = 1 \\ c = 0{,}9995 \end{cases}$

„ 25° $\begin{cases} C = 1{,}0016 \\ c = 0{,}9918 \end{cases}$

„ 50° $\begin{cases} C = 1{,}0042 \\ c = 0{,}9684, \end{cases}$

$$(32)\qquad dQ = c\left(\frac{dT}{dp}\right)_v dp + C\left(\frac{dT}{dv}\right)_p dv.$$

§ 10. Die drei vollständigen Differentialgleichungen (28), (29) und (32) erfüllen nicht die Bedingung der unmittelbaren Integrabilität, was sich in Bezug auf die beiden ersten sofort aus den schon weiter oben aufgestellten Gleichungen ergiebt. Führen wir nämlich in den Gleichungen, welche in den Systemen (23) und (24) zu unterst stehen, die Buchstaben c und C ein, so lauten sie:

$$(33)\qquad \begin{cases} \left(\frac{dc}{dv}\right)_T = AT\left(\frac{d^2p}{dT^2}\right)_v \\ \left(\frac{dC}{dp}\right)_T = -AT\left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p, \end{cases}$$

während die Gleichungen, welche erfüllt sein müssten, wenn (28) und (29) integrabel sein sollten, lauten:

$$\left(\frac{dc}{dv}\right)_T = A\left[T\left(\frac{d^2p}{dT^2}\right)_v + \left(\frac{dp}{dT}\right)_v\right]$$

$$\left(\frac{dC}{dp}\right)_T = -A\left[T\left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_p + \left(\frac{dv}{dT}\right)_p\right].$$

Aehnlich, nur etwas weitläufiger, ist der Nachweis zu führen, dass die Gleichung (32) nicht integrabel ist, was sich übrigens dem Vorigen nach auch von selbst versteht, da sie aus den Gleichungen (28) und (29) abgeleitet ist.

Die drei Gleichungen gehören also zu denjenigen vollständigen Differentialgleichungen, welche in der Einleitung zur ersten Abtheilung meiner Abhandlungensammlung besprochen sind, und welche sich erst dann integriren lassen, wenn zwischen den Veränderlichen noch eine andere Relation gegeben und dadurch der Weg der Veränderung vorgeschrieben ist.

Unter den mannichfachen Anwendungen, welche sich von den Gleichungen (28), (29) und (32) machen lassen, will ich hier nur eine als Beispiel anführen. Es soll angenommen werden, der Körper ändere in umkehrbarer Weise durch Druckänderung sein Volumen, ohne dass ihm dabei Wärme zugeführt oder entzogen werde. Es soll bestimmt werden, welche Volumenänderung unter diesen Umständen durch eine gewisse Druckänderung veranlasst wird, und wie sich die Temperatur dabei ändert, oder allgemeiner, welche Gleichungen unter diesen Umständen zwischen Temperatur, Volumen und Druck stattfinden.

Man erhält diese Gleichungen sofort, wenn man in den drei vorhergenannten Gleichungen $dQ = o$ setzt. Die Gleichung (28) gibt dann:

$$cdT + AT\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\overline{v}} dv = o.$$

Wenn man diese Gleichung durch dv dividirt, so ist der dadurch entstehende Bruch $\frac{dT}{dv}$ der auf diesen besonderen Fall bezüglichen Differentialcoefficient von T nach v, welchen wir dadurch von anderen Differentialcoefficienten von T nach v unterscheiden wollen, dass wir $\overline{Q}$ als Index daneben schreiben. Man erhält also:

$$(34)\qquad \left(\frac{dT}{dv}\right)_{\overline{Q}} = -\frac{AT}{c}\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\overline{v}}.$$

Ebenso erhält man aus der Gleichung (29):

$$(35)\qquad \left(\frac{dT}{dp}\right)_{\overline{Q}} = \frac{AT}{C}\left(\frac{dv}{dT}\right)_{\overline{p}}.$$

Aus der Gleichung (32) erhält man zunächst:

$$\left(\frac{dv}{dp}\right)_{\overline{Q}} = -\frac{c}{C}\cdot\frac{\left(\frac{dT}{dp}\right)_{\overline{v}}}{\left(\frac{dT}{dv}\right)_{\overline{p}}},$$

wofür man nach (27) schreiben kann:

$$(36)\qquad \left(\frac{dv}{dp}\right)_{\bar{Q}} = \frac{c}{C}\left(\frac{dv}{dp}\right)_{\bar{T}}$$

Führt man in diese Gleichung noch für c seinen Werth aus (31) ein, so geht sie über in:

$$(37)\qquad \left(\frac{dv}{dp}\right)_{\bar{Q}} = \left(\frac{dv}{dp}\right)_{\bar{T}} + \frac{AT}{C}\left(\frac{dv}{dT}\right)_{\bar{p}}^{2}.$$

§ 11. Wenn man die Gleichungen der beiden vorigen §§ auf ein vollkommenes Gas anwendet, so nehmen sie noch bestimmtere und zugleich sehr einfache Formen an.

Für diesen Fall hat man zwischen den Grössen T, v und p als Ausdruck des Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetzes die Gleichung:

$$(38)\qquad pv = RT,$$

worin R eine Constante ist. Hieraus folgt:

$$(39)\qquad \begin{cases} \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\bar{v}} = \frac{R}{v}\,; & \left(\frac{dv}{dT}\right)_{\bar{p}} = \frac{R}{p} \\ \left(\frac{d^2p}{dT^2}\right)_{\bar{v}} = o\,; & \left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_{\bar{p}} = o. \end{cases}$$

Verbindet man die beiden letzten Gleichungen mit den Gleichungen (33), so erhält man:

$$(40)\qquad \left(\frac{dc}{dv}\right)_{\bar{T}} = o\,; \left(\frac{dC}{dp}\right)_{\bar{T}} = o.$$

Hieraus folgt, dass die beiden specifischen Wärmen c und C bei einem vollkommenen Gase nur Functionen der Temperatur sein können. Aus anderen Gründen, welche auf besonderen Betrachtungen beruhen, auf die ich hier nicht eingehen will, ist zu schliessen, dass die beiden specifischen Wärmen auch von der Temperatur unabhängig und somit constant sind, Resultate, welche in Bezug auf die specifische Wärme bei constantem Drucke durch die von Regnault mit permanenten Gasen angestellten experimentellen Untersuchungen bestätigt sind.

Wendet man die beiden ersten der Gleichungen (39) auf die Gleichung (30) an, welche die Beziehung zwischen den beiden specifischen Wärmen angiebt, so erhält man die Gleichung:

$$c = C - AT\frac{R}{p} \cdot \frac{R}{v},$$

welche in Folge von (38) übergeht in:

$$(41) \qquad c = C - AR.$$

Die Gleichungen (28), (29) und (32) gestalten sich durch Anwendung der beiden ersten der Gleichungen (39) folgendermaassen:

$$(42) \qquad \begin{cases} dQ = cdT + AR\frac{T}{v}dv \\ dQ = CdT - AR\frac{T}{p}dp \\ dQ = \frac{c}{R}vdp + \frac{C}{R}pdv, \end{cases}$$

worin man noch das Product AR gemäss (41) durch die Differenz $C - c$ ersetzen kann. Von den Anwendungen dieser Gleichung habe ich in meiner Abhandlung „über die bewegende Kraft der Wärme etc.“ und in einem in meiner Abhandlungensammlung befindlichen Zusatze zu der Abhandlung „über die Anwendung des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen auf die innere Arbeit“ schon mehrere Beispiele gegeben, und ich will daher hier nicht weiter darauf eingehen.

§ 12. Ein anderer Fall, welcher wegen seiner häufigen Anwendungen von besonderem Interesse ist, ist der, wo mit den Zustandsänderungen des betrachteten Körpers eine theilweise Aenderung des Aggregatzustandes verbunden ist.

Wir wollen annehmen, es sei ein Körper gegeben, von dem sich ein Theil in einem und der übrige Theil in einem andern Aggregatzustande befinde. Als Beispiel kann man sich denken, ein Theil des Körpers befinde sich im flüssigen und der übrige Theil im dampfförmigen Zustande, und zwar mit derjenigen Dichtigkeit, welche der Dampf in Berührung mit der Flüssigkeit annimmt; indessen gelten die aufzustellenden Gleichungen auch, wenn ein Theil des Körpers sich im festen, und der andere im flüssigen, oder ein Theil im festen und der andere in dampfförmigen Zustande befindet.

Wir wollen daher der grösseren Allgemeinheit wegen die beiden Aggregatzustände, um die es sich handeln soll, nicht näher bestimmen, sondern sie nur den ersten und den zweiten Aggregatzustand nennen.

Es sei also in einem Gefässe von gegebenem Volumen, eine gewisse Menge des Stoffes eingeschlossen, und ein Theil desselben habe den ersten, und der andere Theil den zweiten Aggregatzustand. Wenn die specifischen Volumina, welche der Stoff bei einer gegebenen Temperatur in den beiden Aggregatzuständen hat, ungleich sind, so können in einem gegebenen Raume die beiden, in verschiedenen Aggregatzuständen befindlichen Theile, nicht beliebige, sondern nur ganz bestimmte Grössen haben. Wenn nämlich der Theil, welcher sich in dem Aggregatzustande von grösserem specifischem Volumen befindet, an Grösse zunimmt, so wächst damit zugleich der

Druck, den der eingeschlossene Stoff auf die Umhüllungswände ausübt, und den er daher auch umgekehrt von den Umhüllungswänden erleidet, und es wird zuletzt ein Punkt erreicht, wo der Druck so gross ist, dass er den weiteren Uebergang in diesen Aggregatzustand verhindert. Wenn dieser Punkt erreicht ist, so können, so lange die Temperatur der Masse und ihr Volumen, d. h. der Rauminhalt des Gefässes, constant bleiben, die Grössen der in den beiden Aggregatzuständen befindlichen Theile sich nicht weiter ändern. Nimmt dann aber, während die Temperatur constant bleibt, der Rauminhalt des Gefässes zu, so kann der Theil, welcher sich in dem Aggregatzustande mit grösserem specifischem Volumen befindet, noch weiter auf Kosten des anderen wachsen, bis abermals derselbe Druck, wie vorher, erreicht und dadurch der weitere Uebergang verhindert ist.

Hieraus ergiebt sich die Eigenthümlichkeit, welche diesen Fall von anderen unterscheidet. Wählen wir nämlich die Temperatur und das Volumen der Masse als die beiden unabhängigen Veränderlichen, durch welche ihr Zustand bestimmt wird, so ist der Druck nicht eine Function dieser beiden Veränderlichen, sondern eine Function der Temperatur allein. Ebenso verhält es sich, wenn wir statt des Volumens eine andere Grösse, welche sich gleichfalls unabhängig von der Temperatur ändern kann, und mit der Temperatur zusammen den ganzen Zustand des Körpers bestimmt, als zweite unabhängige Veränderliche wählen. Auch von dieser kann der Druck nicht abhängen. Die beiden Grössen Temperatur und Druck zusammen können in diesem Falle nicht als die beiden Veränderlichen, welche zur Bestimmung des Körperzustandes dienen sollen, gewählt werden.

Wir wollen nun neben der Temperatur T irgend eine noch unbestimmt gelassene Grösse x als zweite unabhängige Veränderliche zur Bestimmung des Körperzustandes wählen. Betrachten wir dann den in (19) gegebenen Ausdruck der auf xT bezüglichen Werkdifferenz, nämlich:

$$E_{xT} = A\left(\frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dx} - \frac{dp}{dx} \cdot \frac{dv}{dT}\right),$$

so ist hierin dem Vorigen nach $\frac{dp}{dx} = o$ zu setzen, und wir erhalten also:

$$(43) \qquad E_{xT} = A \frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dx}.$$

Hiedurch gehen die drei Gleichungen (12), (13) und (14) über in:

$$(44) \quad \frac{d}{dT}\left(\frac{dQ}{dx}\right) - \frac{d}{dx}\left(\frac{dQ}{dT}\right) = A\frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dx}$$

$$(45) \quad \frac{d}{dT}\left(\frac{dQ}{dx}\right) - \frac{d}{dx}\left(\frac{dQ}{dT}\right) = \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dx}$$

$$(46) \quad \frac{dQ}{dx} = AT\frac{dp}{dT} \cdot \frac{dv}{dx}.$$

§ 13. Um diesen Gleichungen bestimmtere Formen zu geben, wollen wir die ganze Gewichtsmenge des betreffenden Stoffes M, und den Theil desselben, welcher in den zweiten Aggregatzustand übergegangen ist, m nennen, so dass $M - m$ die Grösse des Theiles ist, welcher sich noch im ersten Aggregatzustande befindet. Die Grösse m wollen wir als unabhängige Veränderliche wählen, welche mit T zusammen den Zustand des Körpers bestimmt.

Das specifische (d. h. das auf die Gewichtseinheit bezogene) Volumen des Stoffes im ersten Aggregatzustande sei mit σ und das specifische Volumen im zweiten Aggregatzustande mit s bezeichnet. Beide Grössen beziehen sich auf die Temperatur T und auf den dieser Temperatur entsprechenden Druck, und sind ebenso, wie der Druck, als Functionen der Temperatur allein zu betrachten. Bezeichnen wir ferner das Volumen, welches die Masse im Ganzen einnimmt mit v, so ist zu setzen:

$$\begin{aligned} v &= (M - m)\,\sigma + ms \\ &= m\,(s - \sigma) + M\sigma. \end{aligned}$$

Hierin wollen wir noch für die Differenz $s - \sigma$ das Zeichen u einführen, dann kommt:

$$v = mu + M\sigma \tag{47}$$

woraus folgt:

$$\frac{dv}{dm} = u. \tag{48}$$

Die Wärmemenge, welche der Masse zugeführt werden muss, wenn eine Gewichtseinheit derselben bei der Temperatur T und unter dem entsprechenden Drucke aus dem ersten Aggregatzustande in den zweiten übergehen soll, heisse r, dann ist:

$$\frac{dQ}{dm} = r. \tag{49}$$

Ferner wollen wir die specifische Wärme des Stoffes in den beiden Aggregatzuständen in die Gleichungen einführen. Die specifische Wärme, um welche es sich hier handelt, ist aber weder die specifische Wärme bei constantem Volumen noch die bei constantem Drucke, sondern bezieht sich auf diejenige Wärmemenge, welche der Stoff zur Erwärmung bedarf, wenn gleichzeitig mit der Temperatur der Druck sich in der Weise ändert, wie es die Umstände des gegebenen Falles mit sich bringen. Diese Art von specifischer Wärme möge in den hier folgenden Formeln für den ersten Aggregatzustand c und für den zweiten h heissen: dann hat man:

$$\frac{dQ}{dT} = (M - m)\, c + mh$$

oder anders geordnet:

$$\frac{dQ}{dT} = m\,(h - c) + Mc. \tag{50}$$

Aus (49) und (50) folgt sogleich weiter:

$$\frac{d}{dT}\left(\frac{dQ}{dm}\right) = \frac{dr}{dT}\,;\ \frac{d}{dm}\left(\frac{dQ}{dT}\right) = h - c. \tag{51}$$

Durch Einsetzung der vorstehenden in den Gleichungen von (48) bis (51) gegebenen Werthe in die Gleichungen (44), (45) und (46), nachdem in diesen letzteren m an die Stelle von x gesetzt ist, erhält man:

$$\frac{dr}{dT} + c - h = Au\frac{dp}{dT} \tag{52}$$

$$\frac{dr}{dT} + c - h = \frac{r}{T} \tag{53}$$

$$r = ATu\frac{dp}{dT}. \tag{54}$$

Dieses sind die Gleichungen, welche ich schon in meiner ersten Abhandlung über die mechanische Wärmetheorie als die auf die Dampfbildung bezüglichen Hauptgleichungen abgeleitet habe.

Bei den von mir ausgeführten numerischen Rechnungen, welche sich speciell auf die Verdampfung des Wassers beziehen, habe ich für den flüssigen Aggregatzustand die Art von specifischer Wärme, um welche es sich in diesen Gleichungen handelt, von der specifischen Wärme des Wassers bei constantem Drucke nicht weiter unterschieden. Dieses Verfahren ist in der That vollkommen gerechtfertigt, indem in diesem Falle der Unterschied zwischen den beiden Arten von specifischer Wärme kleiner ist, als die bei der experimentellen Bestimmung der specifischen Wärme vorkommenden Beobachtungsfehler.[1])

---

[1]) Man kann die Beziehung zwischen der specifischen Wärme bei constantem Drucke und derjenigen specifischen Wärme, bei welcher vorausgesetzt wird, dass der Druck in der Weise mit der Temperatur zunimmt, dass er immer gleich dem Maximum der Spannkraft des von der Flüssigkeit sich entwickelnden Dampfes ist, leicht aus den obigen Gleichungen ableiten.

Nach Gleichung (29) wird die Wärmemenge, welche man der Gewichtseinheit der Flüssigkeit mittheilen muss, während die Temperatur um dT und der Druck um dp wächst, bestimmt durch:

$$dQ = CdT - AT\left(\frac{dv}{dT}\right)_{p} dp,$$

worin C die specifische Wärme bei constantem Drucke bedeutet. Denken wir uns nun, dass der Druck in der Weise mit der Temperatur zunimmt, wie das Maximum der Spannkraft des Dampfes, und bezeichnen diese Druckzunahme bei der Temperaturzunahme um dT mit $\frac{dp}{dT} dT$, so wird die Wärmemenge, welche man der Gewichtseinheit Flüssigkeit unter diesen Umständen mittheilen muss, um ihre Temperatur um dT zu erhöhen, dargestellt durch:

$$dQ = CdT - AT\left(\frac{dv}{dT}\right)_{p} \cdot \frac{dp}{dT} dT.$$

Dividirt man diese Gleichung durch dT, so ist der dadurch entstehende Bruch $\frac{dQ}{dT}$ die hier in Betracht kommende specifische Wärme, welche im Texte mit c bezeichnet ist. Wir erhalten also:

$$c = C - AT\left(\frac{dv}{dT}\right)_{p} \cdot \frac{dp}{dT}.$$

Bildet man die vollständige Differentialgleichung:

$$dQ = \frac{dQ}{dm} dm + \frac{dQ}{dT} dT$$

Wenden wir dieses speciell auf das Wasser an, und wählen dabei z. B. die Temperatur 100°, so ist nach den Versuchen von Kopp der Ausdehnungscoefficient des Wassers bei 100°, wenn man das Volumen des Wassers bei 4° als Einheit nimmt, 0,00080. Diese Grösse muss man, um $\left(\frac{dv}{dT}\right)_{\bar{p}}$ für den Fall zu erhalten, wo ein Cubikmeter als Volumeneinheit und ein Kilogramm als Gewichtseinheit gilt, mit 0,001 multipliciren, also ist

$$\left(\frac{dv}{dT}\right)_{\bar{p}} = 0,00000080.$$

Ferner ergiebt sich aus der Spannungsreihe von Regnault, wenn man den Druck in Kilogrammen auf ein Quadratmeter darstellt, für die Temperatur 100°:

$$\frac{dp}{dT} = 370.$$

Die absolute Temperatur T bei 100° ist angenähert gleich 373 und für A wollen wir nach Joule annehmen $^1/_{424}$, dann erhalten wir:

$$AT\left(\frac{dv}{dT}\right)_{\bar{p}} \cdot \frac{dp}{dT} = \frac{373}{424} \cdot 0,00000080 \,.\, 370 = 0,00026.$$

Hieraus folgt:

$$c = C - 0,00026,$$

und wenn wir nun für die specifische Wärme des Wassers bei constantem Drucke bei 100° den aus der Regnault'schen empirischen Formel hervorgehenden Werth annehmen, so erhalten wir für die beiden zu vergleichenden specifischen Wärmen, folgende zusammengehörige Werthe:

$$C = 1,013$$
$$c = 1,01274.$$

Man sieht hieraus, dass diese beiden Grössen einander so nahe gleich sind, dass es keinen Nutzen gehabt haben würde, die zwischen ihnen bestehende Differenz in meinen numerischen Rechnungen zu berücksichtigen.

Bei den Betrachtungen über den Einfluss des Druckes auf das und setzt darin die Werthe aus (49) und (50) ein, so kommt:

$$dQ = rdm + [m\,(h - c) + Mc]\,dT.$$

Gefrieren der Flüssigkeiten verhält es sich in sofern anders, als eine bedeutende Aenderung des Druckes den Gefrierpunkt nur sehr wenig ändert, und daher der Differentialcoefficient $\frac{dp}{dT}$ für diesen Fall einen sehr grossen Werth hat. Das Verfahren, welches ich in meiner auf diesen Gegenstand bezüglichen Notiz (Pogg. Ann Bd. LXXXI) angewandt habe, dass ich auch in diesem Falle für c und h bei der numerischen Rechnung dieselben Werthe benutzt habe, welche man als die specifische Wärme des Wassers und des Eises bei constantem Drucke kennt, ist daher etwas ungenau, und ich muss die Bemerkung, welche ich in dem in meiner Abhandlungensammlung befindlichen Zusatze zu dieser Notiz gemacht habe, dass die Verschiedenheit nur sehr unbedeutend sein könne, modificiren. Nimmt man gemäss der in jener Notiz ausgeführten Rechnung an, dass für eine Druckzunahme um eine Atm. der Gefrierpunkt um $0{,}^{0}00733$ sinkt, so hat man zu setzen:

$$\frac{dp}{dT} = -\frac{10333}{0{,}00733}.$$

Bringt man diesen Werth, in derselben Weise, wie es vorher geschehen ist, mit den Ausdehnungscoefficienten des Wassers und Eises bei 0^{0} in Verbindung, so erhält man statt der Zahlen 1 und 0,48, welche für Wasser und Eis die specifische Wärme bei constantem Drucke darstellen, folgende Werthe:

$$c = 1 - 0{,}05 = 0{,}95$$

$$h = 0{,}48 + 0{,}14 = 0{,}62.$$

Durch Anwendung dieser Werthe auf die Gleichung:

$$\frac{dr}{dT} = c - h + \frac{r}{T},$$

ergiebt sich statt des in jener Notiz gegebenen Resultates:

$$\frac{dr}{dT} = 0{,}52 + 0{,}29 = 0{,}81$$

folgendes etwas abweichendes Resultat:

$$\frac{dr}{dT} = 0{,}33 + 0{,}29 = 0{,}62.$$

Hierin für $h-c$ den aus (53) hervorgehenden Werth gesetzt, giebt:

$$dQ = rdm + \left[m\left(\frac{dr}{dT} - \frac{r}{T}\right) + Mc\right]dT,$$

welche Gleichung man auch so schreiben kann:

$$(55)\qquad dQ = d\,(mr) - \frac{mr}{T}\,dT + McdT$$

oder noch kürzer:

$$(56)\qquad dQ = Td\left(\frac{mr}{T}\right) + McdT.$$

Auf die Anwendungen dieser Gleichungen will ich hier nicht eingehen, weil in meinen ersten Abhandlungen und in der Abhandlung über die Dampfmaschinen weitläufig davon die Rede gewesen ist.

§ 14. Alle vorstehenden Betrachtungen bezogen sich auf Veränderungen, welche in umkehrbarer Weise vor sich gehen. Wir wollen nun auch noch die nicht umkehrbaren Veränderungen in den Kreis der Betrachtungen ziehen, um wenigstens der Hauptsache nach kurz anzugeben, wie sie zu behandeln sind.

Bei mathematischen Untersuchungen über nicht umkehrbare Veränderungen handelt es sich vorzugsweise um zwei Umstände, welche zu eigenthümlichen

---

Ich habe diese Gelegenheit ergriffen, um eine kleine Ungenauigkeit, auf welche ich erst in neuerer Zeit aufmerksam geworden bin, zu corrigiren. Indessen sieht man leicht, dass dieselbe sich nur auf eine einzeln stehende numerische Rechnung bezieht, und zwar auf die Berechnung einer Gleichung, von der ich selbst in jener Notiz gesagt habe, dass sie practisch ohne Bedeutung sei, und nur theoretisch der Erwähnung verdiene. Die Gleichung selbst, und die auf sie bezügliche theoretische Betrachtung wird durch diese Correction nicht berührt.

Grössenbestimmungen Veranlassung geben. Erstens sind die Wärmemengen, welche man einem veränderlichen Körper mittheilen resp. entziehen muss, bei nicht umkehrbaren Veränderungen andere, als wenn dieselben Veränderungen in umkehrbarer Weise geschehen. Zweitens ist jede nicht umkehrbare Veränderung mit einer uncompensirten Verwandlung verbunden, deren Kenntniss bei gewissen Betrachtungen von Wichtigkeit ist.

Um die anf diese beiden Umstände bezüglichen annalytischen Ausdrücke anführen zu können, muss ich zunächst an einige in den bisher von mir aufgestellten Gleichungen enthaltene Grössen erinnern.

Eine derselben, welche sich auf den erzten Hauptsatz bezieht, ist die schon im Anfange dieser Abhandlung besprochene, in Gleichung (I.) enthaltene Grösse U, welche den Wärme- und Werkinhalt oder die Energie des Körpers darstellt. Zur Bestimmung dieser Grösse ist die Gleichung (I.) anzuwenden, welche wir so schreiben können:

$$(57) \qquad dU = dQ - dw$$

oder, wenn wir sie uns integrirt denken:

$$(58) \qquad U = U_0 + Q - w.$$

Hierin stellt U_0 den Werth der Energie für einen willkürlich gewählten Anfangszustand des Körpers dar, und Q und w bedeuten die Wärmemenge, welche man dem Körper mittheilen muss, und das äussere Werk, welches gethan wird, während der Körper auf irgend eine umkehrbare Weise aus jenem Anfangszustande in den gegenwärtigen Zustand übergeht. Der Körper kann, wie oben gesagt wurde, selbst wenn festgesetzt ist, dass die Veränderungen umkehrbar sein sollen, doch noch auf unendlich vielen verschiedenen Wegen aus dem einen Zustande in den anderen übergeführt werden, und aus allen diesen Wegen kann man denjenigen auswählen, welcher für die Rechnung am bequemsten ist.

Die andere hier in Betracht kommende Grösse, welche sich auf den zweiten Hauptsatz bezieht, ist in der Gleichung (IIa.) enthalten. Wenn nämlich, wie die Gleichung (IIa.) aussagt, das Integral $\int \frac{dQ}{T}$ jedesmal gleich Null wird, so oft der Körper, dessen Veränderungen von irgend einem Anfangszustande beginnen, nach Durchlaufung beliebiger anderer Zustände wieder in den Anfangszustand zurück gelangt, so muss der unter dem Integralzeichen stehende Ausdruck $\frac{dQ}{T}$ das vollstände Differential einer Grösse sein, welche nur vom augenblicklich stattfindenden Zustande des Körpers, und nicht von dem Wege, auf welchem er in denselben gelangt ist, abhängt. Bezeichnen wir diese Grösse mit S, so können wir setzen:

$$dS = \frac{dQ}{T}, \tag{59}$$

oder, wenn wir uns diese Gleichung für irgend einen umkehrbaren Vorgang, durch welchen der Körper aus dem gewählten Anfangszustande in seinen gegenwärtigen Zustand gelangen kann, integrirt denken, und dabei den Werth, welchen die Grösse S im Anfangszustande hat, mit S_0 bezeichnen:

$$S = S_0 + \int \frac{dQ}{T}. \tag{60}$$

Diese Gleichung ist in ganz analoger Weise zur Bestimmung von S anzuwenden, wie die Gleichung (58) zur Bestimmung von U.

Die physikalische Bedeutung der Grösse S ist in meiner Abhandlung „über die Anwendung des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen auf die innere Arbeit“ des Näheren besprochen. Die in dieser Abhandlung unter (II.) gegebene Fundamentalgleichung, welche für alle in umkehrbarer Weise stattfindende Zustandsänderungen eines Körpers gilt, lautet, wenn man in der Bezeichnung die kleine Aenderung macht, dass man nicht die von dem veränderlichen Körper nach aussen abgegebene Wärme, sondern vielmehr die von ihm aufgenommene Wärme als positiv rechnet, folgendermaassen:

$$(61) \qquad \int\frac{dQ}{T}=\int\frac{dH}{T}+\int dZ.$$

Die beiden hierin an der rechten Seite stehenden Integrale sind die auf den vorliegenden Fall bezüglichen Werthe zweier in jener Abhandlung neu eingeführter Grössen.

Im ersten Integrale bedeutet H die im Körper wirklich vorhandene Wärme, welche, wie ich nachgewiesen habe, nur von der Temperatur des Körpers und nicht von der Anordnung seiner Bestandtheile abhängt. Hieraus folgt, dass der Ausdruck $\frac{dH}{T}$ ein vollständiges Differential ist, und dass man somit, wenn man für den Uebergang des Körpers aus einem im Voraus gewählten Anfangszustande in seinen gegenwärtigen Zustand das Integral $\int\frac{dH}{T}$ bildet, dadurch eine Grösse erhält, welche durch den gegenwärtigen Zustand des Körpers vollkommen bestimmt ist, ohne dass man die Art, wie der Uebergang in diesen Zustand stattgefunden hat, zu kennen braucht. Diese Grösse habe ich aus Gründen, welche in der genannten Abhandlung auseinander gesetzt sind, den Verwandlungswerth der im Körper vorhandenen Wärme genannt.

Was die Wahl des Anfangszustandes für die Integration anbetrifft, so würde es nahe liegen, von dem Zustande auszugehen, bei dem $H = o$ ist, also von dem absoluten Nullpunkte der Temperatur; aber für diesen Fall wird das Integral $\int \frac{dH}{T}$ unendlich gross. Man muss daher, wenn man einen endlichen Werth erhalten will, von einem Anfangszustande beginnen, bei welchem die Temperatur schon einen angebbaren Werth hat. Das Integral stellt dann nicht den Verwandlungswerth der ganzen im Körper befindlichen Wärmemenge dar, sondern nur den Verwandlungswerth derjenigen Wärmemenge, welche der Körper in seinem gegenwärtigen Zustande mehr enthält, als in jenem Anfangszustande, was ich dadurch ausgedrückt habe, dass ich das so gebildete Integral den Verwandlungswerth der von dem gegebenen Anfangszustande an gerechneten Körperwärme genannt habe. Wir wollen diese Grösse der Kürze wegen mit Y bezeichnen.

Die in dem zweiten Integrale vorkommende Grösse Z habe ich die Disgregation des Körpers genannt. Sie hängt von der Anordnung der Bestandtheile des Körpers ab, und das Maass einer Disgregationsvermehrung ist der Aequivalenzwerth derjenigen Verwandlung aus Werk in Wärme, welche stattfinden muss, um die Disgregationsvermehrung wieder rückgängig zu machen, welche also als Ersatz der Disgregationsvermehrung dienen kann. Hiernach kann man sagen, die Disgregation sei der Verwandlungswerth der gerade stattfindenden Anordnung der Bestandtheile des Körpers. Da man bei der Bestimmung der Disgregation auch von irgend einem Zustande des Körpers als Anfangszustande ausgehen muss, so wollen wir annehmen, der dazu gewählte Anfangszustand sei derselbe, wie der, von welchem man bei der Bestimmung des Verwandlungswerthes der im Körper vorhandenen Wärme ausgegangen ist.

Bilden wir nun aus den oben besprochenen Grössen Y und Z die Summe, so ist diese die vorher genannte Grösse S. Gehen wir nämlich zur Gleichung (61) zurück, und nehmen der Allgemeinheit wegen an, der Anfangszustand der Veränderung, auf welche sich die in dieser Gleichung befindlichen Integrale beziehen, brauche nicht gerade derselbe zu sein, wie derjenige Anfangszustand, von welchem man bei der Bestimmung von Y und Z ausgegangen ist, sondern es handele sich um eine Veränderung, deren Anfang ein ganz beliebiger sei, wie er sich bei irgend einer speciellen Untersuchung gerade dargeboten hat, so können wir für die an der rechten Seite stehenden Integrale schreiben:

$$\int \frac{dH}{T} = Y - Y_0 \quad \text{und} \quad \int dZ = Z - Z_0 \,,$$

worin Y_0 und Z_0 die Werthe von Y und Z sind, welche dem Anfangszustande entsprechen. Dadurch geht die Gleichung (61) über in:

$$(62) \qquad \int \frac{dQ}{T} = X + Z - (Y_0 + Z_0)$$

Setzt man hierin:

$$(63) \qquad Y + Z = S$$

und entsprechend:

$$Y_0 + Z_0 = S_0 \,,$$

so erhält man die Gleichung:

$$(64) \qquad \int \frac{dQ}{T} = S - S_0,$$

welche, nur etwas anders geordnet, dieselbe ist, wie die unter (60) angeführte zur Bestimmung von S dienende Gleichung.

Sucht man für S einen bezeichnenden Namen, so könnte man, ähnlich wie von der Grösse U gesagt ist, sie sei der Wärme- und Werkinhalt des Körpers, von der Grösse S sagen, sie sei der Verwandlungsinhalt des Körpers. Da ich es aber für besser halte, die Namen derartiger für die Wissenschaft wichtiger Grössen aus den alten Sprachen zu entnehmen, damit sie unverändert in allen neuen Sprachen angewandt werden können, so schlage ich vor, die Grösse S nach dem griechischen Worte ἡ τροπή, die Verwandlung, die Entropie des Körpers zu nennen. Das Wort Entropie habe ich absichtlich dem Worte Energie möglichst ähnlich gebildet, denn die beiden Grössen, welche durch diese Worte benannt werden sollen, sind ihren physikalischen Bedeutungen nach einander so nahe verwandt, dass eine gewisse Gleichartigkeit in der Benennung mir zweckmässig zu sein scheint.

Fassen wir, bevor wir weiter gehen, der Uebersichtlichkeit wegen noch einmal die verschiedenen im Verlaufe der Abhandlung besprochenen Grössen zusammen, welche durch die mechanische Wärmetheorie entweder neu eingeführt sind, oder doch eine veränderte Bedeutung erhalten haben, und welche sich alle darin gleich verhalten, dass sie durch den augenblicklich stattfindenden Zustand des Körpers bestimmt sind, ohne dass man die Art, wie der Körper in denselben gelangt ist, zu kennen braucht, so sind es folgende sechs: 1) der Wärmeinhalt, 2) der Werkinhalt, 3) die Summe der beiden vorigen, also der Wärme- und Werkinhalt oder die Energie; 4) der Verwandlungswerth des Wärmeinhaltes, 5) die Disgregation, welche als der Verwandlungswerth der stattfindenden Anordnung der Bestandtheile zu betrachten ist, 6) die Summe der beiden vorigen, also der Verwandlungsinhalt oder die Entropie.

§ 15. Um die Energie und Entropie für besondere Fälle zu bestimmen, hat man neben den Gleichungen (57) und (59), resp. (58) und (60), die verschiedenen im Obigen für dQ gegebenen Ausdrücke zu benutzen. Ich will hier nur einige einfache Fälle als Beispiele behandeln.

Wenn der betrachtete Körper ein homogener Körper von durchweg gleicher Temperatur ist, auf welchen als einzige fremde Kraft ein gleichmässiger und normaler Oberflächendruck wirkt, und welcher bei Aenderung der Temperatur und des Druckes sein Volumen ändern kann, ohne dabei eine theilweise Aenderung des Aggregatzustandes zu erleiden, und wenn dazu noch das Gewicht des Körpers als eine Gewichtseinheit vorausgesetzt wird, so kann man für dQ die in § 9 gegebenen Gleichungen (28), (29) und (32) anwenden. In diesen Gleichungen kommt die dort mit c bezeichnete specifische Wärme bei constantem Volumen und die mit C bezeichnete specifische Wärme bei constantem Druck vor, und da gewöhnlich die letztere specifische Wärme diejenige ist, welche man unmittelbar durch Beobachtungen bestimmt hat, so wollen wir die Gleichung, in der sie vorkommt, anwenden, nämlich (29), welche lautet:

$$dQ = CdT - AT\frac{dv}{dT}dp.^{1)}$$

Was ferner das äussere Werk anbetrifft, so hat man für eine unendlich kleine Zustandsänderung, bei welcher sich das Volumen sich um dv ändert, zu setzen:

$$dw = Apdv,$$

und wenn man T und p als unabhängige Veränderliche gewählt hat, so kann man dieser Gleichung folgende Form geben:

$$dw = Ap\left(\frac{dv}{dT}dT + \frac{dv}{dp}dp\right).$$

Wendet man diese Ausdrücke von dQ und dw auf die Gleichungen (57) und (59) an, so erhält man:

$$(65)\quad \begin{cases} dU = \left(C - Ap\frac{dv}{dT}\right)dT - A\left(T\frac{dv}{dT} + p\frac{dv}{dp}\right)dp \\ dS = \frac{C}{T}dT - A\frac{dv}{dT}dp \end{cases}$$

Unter Berücksichtigung der in (33) zu unterst stehenden Gleichung, nämlich:

$$\frac{dC}{dp} = -AT\frac{d^2v}{dT^2},$$

überzeugt man sich leicht, dass diese beiden vollständigen Differentialgleichungen integrabel sind, ohne dass man dazu noch eine weitere Beziehung zwischen

---

1) Ich schreibe hier statt des in (29) angewandten Zeichens $\left(\frac{dv}{dT}\right)_p$ einfach $\frac{dv}{dT}$, weil in einem Falle, wo nur T und p als unabhängige Veränderliche vorkommen, es sich von selbst versteht, dass bei der Differentation nach T die andere Veränderliche p als constant vorausgesetzt ist.

den Veränderlichen anzunehmen braucht. Durch Ausführung der Integration gewinnt man Ausdrücke von U und S, deren jeder nur noch eine unbestimmt bleibende Constante enthält, nämlich den Werth, welchen die betreffende Grösse U oder S in dem als Ausgangspunkt der Integration gewählten Anfangszustande des Körpers hat.

Ist der Körper ein vollkommenes Gas, so gestalten sich die Gleichungen einfacher. Man kann sie entweder dadurch erhalten, dass man die Gleichungen (65) mit der das Mariotte'sche und Gay-Lussac-sche Gesetz ausdrückenden Gleichung $pv = RT$ in Verbindung bringt, oder dadurch, dass man auf die Gleichungen (57) und (59) zurückgeht, und darin an die Stelle von dQ einen der schon oben für vollkommene Gase abgeleiteten und in den Gleichungen (42) enthaltenen Ausdrücke, und zugleich für dw einen der drei Ausdrücke $AR\frac{T}{v}dv$; $AR\left(dT - \frac{T}{p}dp\right)$; $Apdv$ einsetzt. Wählt man von den Gleichungen (42) die zu oberst stehende, welche für den vorliegenden Fall die bequemste ist, so kommt:

$$(66)\quad \begin{cases} dU = cdT \\ dS = c\dfrac{dT}{T} + AR\dfrac{dv}{v}. \end{cases}$$

Die Integration dieser Gleichungen lässt sich, da c und AR constant sind, sofort ausführen, und giebt, wenn man die Werthe von U und S im Anfangszustande, in welchem $T = T_0$ und $v = v_0$ ist, mit U_0 und S_0 bezeichnet:

$$(67)\quad \begin{cases} U = U_0 + c\,(T - T_0) \\ S = S_0 + c\log\dfrac{T}{T_0} + AR\log\dfrac{v}{v_0}. \end{cases}$$

Als letzten speciellen Fall wollen wir den behandeln, auf welchen sich die §§ 12 und 13 beziehen, wo der betrachtete Körper eine Masse M ist, von welcher sich der Theil $M - m$ in einem und der Theil m in einem anderen Aggregatzustande befindet, und wo der Druck, unter dem die ganze Masse steht, nur von der Temperatur abhängt.

Wir wollen annehmen, zu Anfange befinde sich die ganze Masse M im ersten Aggregatzustande, und habe die Temperatur T_0 und zugleich stehe sie unter dem Drucke, welcher dieser Temperatur entspricht. Die Werthe der Energie und Entropie in diesem Anfangszustande seien mit U_0 und S_0 bezeichnet. Dann wollen wir uns denken, dass der Körper auf folgendem Wege aus diesem Anfangszustande in seinen Endzustand gebracht werde. Der Körper soll zunächst, während die ganze Masse immer im ersten Aggregatzustande bleibt, von der Temperatur T_0 auf die Temperatur T gebracht werden, und dabei soll sich der Druck in der Weise ändern, dass er in jedem Augenblicke die Grösse hat, welche der gerade stattfindenden Temperatur entspricht. Darauf soll bei der Temperatur T ein Theil der Masse, nämlich der Theil m, aus dem ersten in den zweiten Aggregatzustand übergehen. Diese beiden Veränderungen wollen wir einzeln betrachten, indem wir dabei die in § 13 eingeführte Bezeichnung anwenden.

Während der zuerst erwähnten Temperaturänderung hat man die Gleichung:

$$dQ = McdT$$

anzuwenden. Die hierin vorkommende Grösse c ist die specifische Wärme des Körpers im ersten Aggregatzustande für den Fall, wo der Druck während der Temperaturänderung sich in der oben angegebenen Weise ändert. Von dieser Grösse ist in der Anmerkung zu § 13 die Rede gewesen, und man kann nach dem, was dort nachgewiesen ist, für den Fall, wo der erste Aggregatzustand der flüssige oder feste und der zweite der luftförmige ist, für c in numerischen Rechnungen ohne Bedenken die specifische Wärme des flüssigen oder festen Körpers bei constantem Drucke setzen. Nur wenn es sich um sehr hohe Temperaturen handelt, bei denen die Dampfspannung mit der Temperatur sehr schnell wächst, kann der Unterschied zwischen der specifischen Wärme c und der specifischen Wärme bei constantem Drucke so erheblich werden, dass man ihn berücksichtigen muss. Aus der vorstehenden Gleichung folgt, wenn man zugleich bedenkt, dass mit der Temperaturzunahme dT eine Volumenzunahme $M\frac{d\sigma}{dT}dT$ und somit das äussere Werk $MAp\frac{d\sigma}{dT}dT$ verbunden ist:

$$dU = M\left(c - Ap\frac{d\sigma}{dT}\right)dT$$

$$dS = M\frac{c}{T}dT.$$

Für die bei der Temperatur T stattfindende Aenderung des Aggregatzustandes hat man:

$$dQ = rdm.$$

Hieraus folgt, da die Zunahme des im zweiten Aggregatzustande befindlichen Theiles um dm eine Volumenzunahme um udm und somit ein durch $Apudm$ dargestelltes äusseres Werk bedingt:

$$dU = (r - Apu)\,dm.$$

Wendet man hierauf, um die Grösse u durch andere experimentell besser bekannte Grössen zu ersetzen, die Gleichung (54) an, nach welcher man hat:

$$Au = \frac{r}{T\frac{dp}{dT}},$$

so kommt:

$$dU = r\left(1 - \frac{p}{T\frac{dp}{dT}}\right)dm.$$

Zugleich ergiebt sich für dS aus jenem Ausdrucke von dQ unmittelbar:

$$dS = \frac{r}{T}\,dm.$$

Die beiden auf den ersten Process bezüglichen Differentialgleichungen müssen nach T von T_0 bis T, und die auf den zweiten Process bezüglichen nach m von o bis m integrirt werden, und man erhält also:

$$(68)\quad \begin{cases} U = U_0 + M\int\limits_{T_0}^{T}\left(c - Ap\frac{d\sigma}{dT}\right)dT + mr\left(1 - \frac{p}{T\frac{dp}{dT}}\right) \\ S = S_0 + M\int\limits_{T_0}^{T}\frac{c}{T}\,dT + \frac{mr}{T}.^{1)} \end{cases}$$

[1]) In einer mathematischen Entwickelung von Bauschinger, welche im zweiten diesjährigen Hefte von Schlömilch's Zeitschrift für Math. und Phys. erschien, als diese Abhandlung schon vollendet war, kommen ebenfalls Bestimmungen der hier besprochenen Grössen vor. Ich werde mir erlauben über diese Entwickelung in einer besonderen, später zu veröffentlichenden Note einige Bemerkungen zu machen.

§ 16. Nehmen wir nun an, dass auf eine der vorstehend angedeuteten Weisen die Grössen U und S für einen Körper in seinen verschiedenen Zuständen bestimmt seien, so kann man die Gleichungen, welche für nicht umkehrbare Veränderungen gelten, ohne Weiteres hinschreiben.

Die Hauptgleichung (I.) und die aus ihr durch Integration hervorgegangene Gleichung (58), welche wir jetzt so ordnen wollen:

$$(69) \qquad Q = U - U_0 + w,$$

gilt eben so gut für nicht umkehrbare, wie für umkehrbare Veränderungen. Der Unterschied besteht nur darin, dass von den an der rechten Seite stehenden Grössen das äussere Werk w in dem Falle, wo eine Veränderung in nicht umkehrbarer Weise vor sich geht, einen anderen Werth hat, als in dem Falle, wo dieselbe Veränderung in umkehrbarer Weise geschieht. In Bezug auf die Differenz $U - U_0$ findet eine solche Ungleichheit nicht statt. Sie ist nur vom Anfangs- und Endzustande und nicht von der Art des Ueberganges abhängig. Man braucht also die Art des Ueberganges nur soweit in Betracht zu ziehen, wie nöthig ist, um das dabei gethane äussere Werk zu bestimmen, und indem man dann dieses äussere Werk zu der Differenz $U - U_0$ addirt, erhält man die gesuchte Wärmemenge Q, welche der Körper während des Ueberganges aufnehmen muss.

Was ferner die bei irgend einer nicht umkehrbaren Veränderung eingetretene uncompensirte Verwandlung anbetrifft, so erhält man dieselbe folgendermaassen.

Der Ausdruck derjenigen uncompensirten Verwandlung, welche in einem Kreisprocesse eintreten kann, ist in meiner Abhandlung „über eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie" in Gleichung (11) gegeben[1]). Wenn wir in dieser Gleichung dem Differentiale dQ das entgegengesetzte Vorzeichen geben, weil dort eine von dem Körper an ein Wärmereservoir abgegebene Wärmemenge positiv gerechnet ist, während wir hier eine von dem Körper aufgenommene Wärmemenge positiv rechnen, so lautet sie:

$$(70) \qquad N = -\int \frac{dQ}{T}.$$

Wenn nun der Körper eine Veränderung oder eine Reihe von Veränderungen erlitten hat, welche nicht einen Kreisprocess bilden, sondern durch welche er in einen Endzustand gelangt ist, der vom Anfangszustande verschieden ist, so kann man aus dieser Reihe von Veränderungen nachträglich einen Kreisprocess machen, wenn man noch solche Veränderungen hinzufügt, durch welche der Körper wieder aus dem erreichten Endzustande in seinen Anfangszustand zurückgeführt wird. Von diesen neu hinzugefügten Veränderungen, welche den Körper in den Anfangszustand zurückführen, wollen wir annehmen, dass sie in umkehrbarer Weise stattfinden.

Wenden wir auf diesen so gebildeten Kreisprocess die Gleichung (70) an, so können wir das darin vorkommende Integral in zwei Theile theilen, von denen sich der erste auf den ursprünglich gegebenen Hin-

[1]) Pogg. Annalen Bd. XCIII, Seite 499 und Abhandlungensammlung Theil I, S. 145.

gang des Körpers aus dem Anfangszustande in den Endzustand, und der zweite auf den von uns hinzugefügten Rückgang aus dem Endzustande in den Anfangszustand bezieht. Wir wollen diese beiden Theile als zwei getrennte Integrale schreiben, und das zweite, nämlich das auf den Rückgang bezügliche, dadurch vom ersten unterscheiden, dass wir an das Integralzeichen den Buchstaben r als Index schreiben. Dadurch geht die Gleichung (70) über in:

$$N = -\int\frac{dQ}{T} - \int_r\frac{dQ}{T}.$$

Da nun der Rückgang in umkehrbarer Weise stattfinden soll, so können wir auf das zweite Integral die Gleichung (64) anwenden, nur mit dem Unterschiede, dass wir, wenn S_0 die Entropie im Anfangszustande und S die Entropie im Endzustande bedeutet, statt der Differenz $S - S_0$ die dem Vorzeichen nach entgegengesetzte Differenz $S_0 - S$ setzen müssen, weil das hier in Rede stehende Integral rückwärts vom Endzustande bis zum Anfangszustande zu nehmen ist. Wir haben also zu schreiben:

$$\int_r\frac{dQ}{T} = S_0 - S.$$

Durch diese Substitution geht die vorige Gleichung über in:

$$(71) \qquad N = S - S_0 - \int\frac{dQ}{T}.$$

Die auf diese Weise bestimmte Grösse N bedeutet zunächst die in dem ganzen Kreisprocesse eingetretene uncompensirte Verwandlung. Da nun aber für solche Veränderungen die in umkehrbarer Weise geschehen, der Satz gilt, dass die Summe der in ihnen vorkommenden Verwandlungen Null ist, also keine uncompensirte Verwandlung in ihnen entstehen kann, so hat der als umkehrbar vorausgesetzte Rückgang nichts zur Vermehrung der uncompensirten Verwandlung beigetragen, und die Grösse N stellt somit die gesuchte uncompensirte Verwandlung dar, welche bei dem gegebenen Uebergange des Körpers aus dem Anfangszustande in den Endzustand eingetreten ist. In dem gefundenen Ausdrucke ist wieder die Differenz $S - S_0$ vollständig bestimmt, wenn der Anfangs- und Endzustand gegeben ist, und nur bei der Bildung des Integrals $\int \frac{dQ}{T}$ muss die Art, wie der Uebergang aus dem einen in den anderen stattgefunden hat, berücksichtigt werden.

§ 17. Zum Schlusse möchte ich mir noch erlauben, einen Gegenstand zu berühren, dessen vollständige Behandlung hier freilich nicht am Orte sein würde, indem die dazu nöthigen Auseinandersetzungen zu umfangreich sein würden, von dem ich aber doch glaube, dass selbst die nachfolgende kurze Andeutung nicht ohne Interesse sein wird, indem sie dazu beitragen kann, die allgemeine Wichtigkeit der Grössen, welche ich bei der Formulirung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie eingeführt habe, erkennen zu lassen.

Der zweite Hauptsatz in der Gestalt, welche ich ihm gegeben habe, sagt aus, dass alle in der Natur vorkommmenden Verwandlungen in einem gewissen

Sinne, welchen ich als den positiven angenommen habe, von selbst, d. h. ohne Compensation, geschehen können, dass sie aber im entgegengesetzten, also negativen Sinne nur in der Weise stattfinden können, dass sie durch gleichzeitig stattfindende positive Verwandlungen compensirt werden. Die Anwendung dieses Satzes auf das gesammte Weltall, führt zu einem Schlusse, auf den zuerst W. Thomson aufmerksam gemacht hat,[1]) und von dem ich schon in einer vor Kurzem veröffentlichten Abhandlung gesprochen habe.[2]) Wenn nämlich bei allen im Weltall vorkommenden Zustandsänderungen die Verwandlungen von einem bestimmten Sinne diejenigen vom entgegengesetzten Sinne an Grösse übertreffen, so muss der Gesammtzustand des Weltalls sich immer mehr in jenem ersteren Sinne ändern, und das Weltall muss sich somit ohne Unterlass einem Grenzzustande nähern.

Es fragt sich nun, wie man diesen Grenzzustand einfach und dabei doch bestimmt charakterisiren kann. Dieses kann dadurch geschehen, dass man die Verwandlungen, wie ich es gethan habe, als mathematische Grössen betrachtet, deren Aequivalenzwerthe sich berechnen und durch algebraische Addition zu einer Summe vereinigen lassen.

Solche Rechnungen habe ich in meinen bisherigen Abhandlungen in Bezug auf die in den Körpern vorhandene Wärme und die Anordnung der Bestandtheile

---

1) Phil. Mag. 4th. Ser. Vol. IV. p. 304.

2) Pogg. Ann. Bd. CXXI S. 1 und Abhandlungensammlung Theil I, Abhandl. VIII.

der Körper ausgeführt. Es haben sich dabei für jeden Körper zwei Grössen ergeben, der Verwandlungswerth seines Wärmeinhaltes und seine Disgregation, deren Summe seine Entropie bildet. Hiermit ist aber die Sache noch nicht erschöpft, sondern die Betrachtung muss auch noch auf die strahlende Wärme, oder, anders ausgedrückt, auf die in der Form von fortschreitenden Schwingungen des Aethers durch den Weltenraum verbreitete Wärme, und ferner auf solche Bewegungen, die nicht unter dem Namen Wärme zu begreifen sind, ausgedehnt werden.

Die Behandlung der letzteren würde sich, wenigstens soweit es sich um Bewegungen ponderabler Massen handelt, kurz abmachen lassen, indem man durch nahe liegende Betrachtungen zu folgendem Schlusse gelangt. Wenn eine Masse, welche so gross ist, dass ein Atom dagegen als verschwindend klein betrachtet werden kann, sich als Ganzes bewegt, so ist der Verwandlungswerth dieser Bewegung gegen ihre lebendige Kraft gleichermaassen als verschwindend klein anzusehen; woraus folgt, dass, wenn eine solche Bewegung sich durch irgend einen passiven Widerstand in Wärme umsetzt, dann der Aequivalenzwerth der dabei eingetretenen uncompensirten Verwandlung einfach durch den Verwandlungswerth der erzeugten Wärme dargestellt wird. Die strahlende Wärme dagegen lässt sich nicht so kurz behandeln, indem es noch gewisser besonderer Betrachtungen bedarf, um angeben zu können, wie ihr Verwandlungswerth zu bestimmen ist. Obwohl ich in der vorher erwähnten, vor Kurzem veröffentlichten Abhandlung schon von der strahlenden Wärme im Zusammenhange mit der mechanischen Wärmetheorie gesprochen habe, so habe ich doch die hier in Rede stehende Frage dort nicht berührt, indem es mir dort nur darauf ankam, nachzuweisen, dass zwischen den Gesetzen der strahlenden Wärme und einem von mir in der mechanischen Wärmetheorie angenommenen Grundsatze kein Widerspruch besteht. Die speciellere Anwendung der mechanischen Wärmetheorie und namentlich des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen auf die strahlende Wärme behalte ich mir für später vor.

Vorläufig will ich mich darauf beschränken, als ein Resultat anzuführen, dass, wenn man sich dieselbe Grösse, welche ich in Bezug auf einen einzelnen Körper seine Entropie genannt habe, in consequenter Weise unter Berücksichtigung aller Umstände für das ganze Weltall gebildet denkt, und wenn man daneben zugleich den anderen seiner Bedeutung nach einfacheren Begriff der Energie anwendet, man die den beiden Hauptsätzen der mechanischen Wärmetheorie entsprechenden Grundgesetze des Weltalls in folgender einfacher Form aussprechen kann.

1) Die Energie der Welt ist constant.

2) Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.