1865. ANNALEN *№. 7.*
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND CXXV.

I. *Ueber verschiedene für die Anwendung bequeme Formen der Hauptgleichungen der mechanischen Wärmetheorie; von R. Clausius.*

(Vorgetragen in der naturf. Gesellsch. zu Zürich 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 zweckmäfsig oder für die Praxis von besonderem Interesse zu seyn 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 äufserlich ähnlichen Gestalten, so stöfst 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 verschie-

dene 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 mufs. 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:

$$dQ = dU + A\,dW.$$

Hierin bedeutet U die Gröfse, 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 Gröfse später den Namen *Energie* des Körpers vorgeschlagen[2]), welcher Benennungsweise ich mich, als einer sehr zweckmäfsig gewählten, angeschlossen habe, wobei ich aber doch glaube, dafs 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 äufsere Arbeit, und A das Wärmeaequivalent für die Einheit der Ar-

1) Diese Ann. Bd. LXXIX, S. 385, und Abhandlungensammlung Abth. I, S. 33.

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

beit oder kürzer *das calorische Aequivalent der Arbeit.* Hiernach ist $A\,W$ die nach Wärmemaafse gemessene äufsere Arbeit oder, gemäfs einer kürzlich von mir vorgeschlagenen bequemeren Brennungsweise, das äufsere *Werk*[1]).

1) 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, dafs die Wärme und die mechanische Arbeit nach verschiedenen Maafsen gemessen werden, so dafs 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 »Wärmeaequivalent der Arbeit« oder »Arbeitsaequivalent der Wärme« gebrauchen mufs. Ich habe daher vorgeschlagen, neben der nach gewöhnlichem mechanischem Maafse gemessenen Arbeit noch eine zweite Gröfse einzuführen, welche *die nach Wärmemaafse gemessene Arbeit* bedeutet, d. h. denjenigen numerischen Werth der Arbeit, welchen man erhält, wenn man die Arbeitsgröfse, welche einer Wärmeeinheit aequivalent ist, als Einheit der Arbeit annimmt. Für diese Gröfse 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 *äufsere* Werk zu unterscheiden. Das gesammte innere Werk, welches gethan werden mufste, damit der Körper in seinen gegenwärtigen Zustand gelangen konnte, habe ich den *Werkinhalt* des Körpers genannt. Bei dieser Gröfse ist zu bemerken, dafs die Bestimmung ihres Werthes nur in der Weise möglich ist, dafs man von irgend einem Anfangszustande ausgeht, und dann dasjenige innere Werk bestimmt, welches gethan werden mufste, während der Körper von diesem Anfangszustande in seinen gegenwärtigen Zustand überging. Man kann nun den Werkinhalt des Körpers entweder in der Weise angeben, dafs man darunter einfach das von dem als gegeben vorausgesetzten Anfangszustande an gethane innere Werk versteht, oder so, dafs 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, dafs man dabei von irgend einem Anfangszustande ausgeht, und den Energiezuwachs betrachtet, welcher beim Uebergange aus diesem Anfangszustande in den gegenwärtigen Zustand stattfinden mufste. 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

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

$$A\,W = w,$$

so kann man die vorige Gleichung folgendermaafsen 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 *Kreisprocefs*, durch welchen der Körper schliefslich wieder in seinen Anfangszustand zurückkommt. Unter dQ sey 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 dazugehörige absolute Temperatur dividirt, und den dadurch entstehenden Differentialausdruck für den ganzen Kreisprocefs integrirt, so gilt für das so gebildete Integral die Beziehung:

$$\text{(II)} \qquad \int \frac{dQ}{T} \leqq 0,$$

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

eine unbekannte Constante hinzuaddirt denken, welche die im Anfangszustande schon vorhandene Energie bedeutet.

1) In meiner Abhandlung »über eine unveränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie« (diese Ann. Bd. XCIII), in welcher ich zuerst den auf Kreisprocesse bezüglichen allgemeinsten Ausdruck des zweiten Hauptsatzes gegeben habe, habe ich das Vorzeichen des darin vorkommenden Differentials dQ 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

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

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

Erstens kommt es darauf an, ob die äufseren Kräfte, welche auf den Körper wirken, und welche entweder von den ihnen entgegenwirkenden eigenen Kräften des Körpers überwunden werden oder umgekehrt diese letzteren überwinden, (wonach wir das äufsere Werk als positives oder negatives unterscheiden), den eigenen Kräften des Körpers in jedem Augenblicke gleich oder von ihnen verschieden sind, wobei natürlich Verschiedenheiten immer nur in dem Sinne vorkommen können, dafs die überwindende Kraft gröfser ist, als die überwundene. Man kann nun freilich sagen, dafs jederzeit, wenn überhaupt eine Kraft eine andere überwinden soll, sie dazu gröfser seyn mufs, als diese; da aber der Unterschied zwischen ihnen beliebig klein seyn kann, so kann man den Fall, wo absolute Gleichheit stattfindet, als den Gränzfall 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, dafs die Veränderung in umkehrbarer Weise vor sich gehen soll, das

Wahl der Vorzeichen, welche bei gewissen allgemeinen theoretischen Betrachtungen bequem ist, hat man statt (II.) zu schreiben:

$$\int \frac{dQ}{T} \geqq 0.$$

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.

äufsere 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 U* des Körpers, deren Element sich in der Gleichung (I.) neben demjenigen des äufseren 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 dafs 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 Einflufs hat. Wenn also der Anfangszustand und der ihm entsprechende Werth der Energie als gegeben vorausgesetzt werden, so kann man sagen, dafs 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 mufs diese, weil sie die Summe aus der Energieänderung und dem gethanen äufseren 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 äufsere Werk.

Um nun das Gebiet, welches wir zunächst zu betrachten haben, abzugränzen, möge im Folgenden so lange, bis ausdrücklich gesagt wird, dafs die nicht umkehrbaren Veränderungen auch in die Untersuchung mit einbegriffen werden sollen, immer vorausgesetzt werden, *dafs 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, äufserlich in keiner Weise zu modificiren, sondern mufs nur festsetzen, dafs unter w und Q dasjenige äufsere 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:

$$(\text{II}a) \qquad \int \frac{dQ}{T} = 0.$$

§. 3. Um mit den Gleichungen (I.) und (IIa.) rechnen zu können, wollen wir annehmen, der Zustand des betrachteten Körpers sey durch irgend welche Gröfsen 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 Gröfsen binden, sondern wollen zunächst annehmen, der Zustand des Körpers sey durch zwei beliebige Gröfsen, welche x und y heifsen mögen, bestimmt, und diese Gröfsen 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 Gröfsen, Temperatur, Volumen und Druck, zu verstehen.

Wenn die Gröfsen x und y den Zustand des Körpers bestimmen, so mufs die Gröfse 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 Gröfsen w und Q. Die Differentialcoëfficienten dieser Gröfsen, welche wir folgendermaafsen bezeichnen wollen:

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

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

sind bestimmte Functionen von x und y. Wenn nämlich festgesetzt wird, dafs die Veränderliche x in $x + dx$ übergehen soll, während y unverändert bleibt, und dafs diese Zustandsänderung des Körpers in umkehrbarer Weise geschehen soll, so handelt es sich um einen vollkommen bestimmten Vorgang, und es mufs daher auch das dabei gethane äufsere Werk ein bestimmtes seyn, woraus weiter folgt, dafs der Bruch $\frac{dw}{dx}$ ebenfalls einen bestimmten Werth haben mufs. Ebenso verhält es sich, wenn festgesetzt wird dafs y in $y + dy$ übergehen soll, während x constant bleibt. Wenn hiernach die Differentialcoëfficienten des äufseren Werkes w bestimmte Functionen von x und y sind, so mufs zufolge der Gleichung (I.) auch von den Differentialcoëfficienten der vom Körper aufgenommenen Wärme Q dasselbe gelten, dafs 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:

$$(3)\qquad dw = m\,dx + n\,dy$$

$$(4)\qquad dQ = M\,dx + N\,dy,$$

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 Gröfsen 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 Gröfsen w und Q gehören also zu denjenigen, welche in der mathematischen Einleitung zur ersten Abtheilung meiner Abhandlungensammlung besprochen wurden, deren Eigenthümlichkeit darin besteht, dafs zwar ihre Differentialcoëfficienten bestimmte Functionen der beiden unabhängigen Veränderlichen sind, dafs 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:

$$M\,dx + N\,dy = \left(\frac{dU}{dx} + m\right)dx + \left(\frac{dU}{dy} + n\right)dy.$$

Da diese Gleichung für alle beliebigen Werthe von dx und dy gültig seyn mufs, 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

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

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

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

$$\frac{d^2U}{dx\,dy} = \frac{d^2U}{dy\,dx}.$$

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 (II*a*.) behandeln. Setzen wir in derselben für dQ seinen Werth aus (4) ein, so lautet sie:

$$\int\left(\frac{M}{T}dx+\frac{N}{T}dy\right)=0.$$

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 mufs der unter dem Integralzeichen stehende Ausdruck das vollständige Differential einer Function von x und y seyn, und es mufs daher die oben besprochene Bedingungsgleichung der Integrabilität erfüllt seyn, welche für diesen Fall folgendermaafsen 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, dafs die Temperatur T 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 äufsere 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 Differentialcoëfficienten $\frac{dQ}{dx}$ und $\frac{dQ}{dy}$ eingeführt sind, künftig wieder die Differentialcoëfficienten selbst schreiben. Betrachten wir ferner die in (5) an der rechten Seite stehende Differenz, welche, wenn wir

auch für m und n wieder die Differentialcoëfficienten $\frac{dw}{dx}$ 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 Gröfse eine Function von x und y, die gewöhnlich als bekannt anzunehmen ist, indem die von aufsen auf den Körper wirkenden Kräfte der directen Beobachtung zugänglich sind, und daraus dann weiter das äufsere 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 Differentialcoëfficienten 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 dafs nun die noch unbestimmt gelassene Gröfse x und die Temperatur T die bei-

den unabhängigen Veränderlichen sind. Wenn $y = T$ ist, so folgt daraus ohne Weiteres, dafs

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

§. 6. Bisher haben wir über die äufseren Kräfte, denen der Körper unterworfen ist, und auf welche sich das bei Zustandsänderungen gethane äufsere Werk bezieht, keine besonderen Annahmen gemacht. Wir wollen nun einen Fall näher betrachten, welcher vorzugsweise häufig

vorkommt, nämlich den, wo die einzige vorhandene äufsere 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 äufseres Werk gethan. Nennen wir den auf die Flächeneinheit bezogenen Druck p, so ist die äufsere *Arbeit*, welche gethan wird, wenn das Volumen v um dv zunimmt:

$$dW = p\,dv,$$

und demgemäfs das äufsere *Werk*, d. h. die nach Wärmemaafse gemessene äufsere Arbeit:

$$(16) \qquad dw = A\,p\,dv.$$

Denken wir uns nun, dafs der Zustand des Körpers durch zwei beliebige Veränderliche x und y bestimmt sey, so sind der Druck p und das Volumen v als Functionen 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:

$$(17) \qquad \left\{\begin{array}{l} \dfrac{dw}{dx} = Ap\dfrac{dv}{dx} \\[2ex] \dfrac{dw}{dy} = Ap\dfrac{dv}{dy}. \end{array}\right.$$

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 zweiten Differentiationen aus, und berücksichtigen zugleich, dafs $\frac{d^2v}{dx\,dy} = \frac{d^2v}{dy\,dx}$ seyn mufs, so erhalten wir:

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

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 läfst, 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 voher genannten Umständen, wo die einzige vorhandene fremde Kraft ein gleichmäfsiger und normaler Oberflächendruck ist, pflegt man als unabhängige Veränderliche, welche den Zustand des Körpers bestimmen sollen, am häufigsten die im vorigen §. zuletzt genannten Gröfsen 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:

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

Wenn p und T als unabhängige Veränderliche gewählt sind:

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

Wenn v und p als unabhängige Veränderliche gewählt sind:

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

§. 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 gleichmäfsigen 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 Differentialcoëfficient $\frac{dQ}{dT}$ eine einfache physikalische Bedeutung. Denken wir uns näm-

lich, dafs das Gewicht des Körpers eine Gewichtseinheit sey, so bedeutet dieser Differentialcoëfficient, jenachdem 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, dafs man die unabhängigen Veränderlichen oft wechseln mufs, und wo daher Differentialcoëfficienten vorkommen, welche sich nur dadurch von einander unterscheiden, dafs die Gröfse, welche bei der Differentiation als constant vorausgesetzt wurde, in ihnen verschieden ist, bequem, diesen Unterschied durch ein äufseres Merkmal anzudeuten, damit man ihn nicht immer in Worten anzugeben braucht. Ich will dieses dadurch thun, dafs ich den Differentialcoëfficienten in Klammern schliefse, und die Gröfse, 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 Differentialcoëfficienten, welche die specifische Wärme bei constantem Volumen und bei constantem Drucke bedeuten, folgendermaafsen zu schreiben:

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

Ferner ist von den drei Gröfsen, welche in unserem gegenwärtigen Falle bei der Bestimmung des Zustandes des Körpers in Betracht kommen, nämlich Temperatur, Volumen und Druck, jede als Function der beiden anderen anzusehen, und man kann daher folgende sechs Differentialcoëfficienten 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 Differentialcoëfficienten könnte man die Indices, welche angeben, welche Gröfse bei jeder Differentiation als constant vorausgesetzt ist, fortlassen, wenn man ein

für allemal festsetzt, dafs von den drei Gröfsen T, v und p diejenige, welche in dem Differentialcoëfficienten nicht vorkommt, als constant zu betrachten ist. Indessen der Uebersichtlichkeit wegen und weil im Folgenden auch Differentialcoëfficienten zwischen denselben Gröfsen vorkommen, bei denen die als constant vorausgesetzte Gröfse eine andere ist, als hier, wollen wir, wenigstens in den zunächst folgenden Gleichungen, die Indices mitschreiben.

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

Zuerst ist klar, dafs unter den sechs Differentialcoëfficienten dreimal je zwei vorkommen, welche einander reciprok sind. Nehmen wir z. B. die Gröfse v als constant an, so hängen die beiden anderen Gröfsen T und p so untereinander zusammen, dafs 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:

$$(26)\qquad \frac{1}{\left(\frac{dT}{dp}\right)_v} = \left(\frac{dp}{dT}\right)_v;\quad \frac{1}{\left(\frac{dT}{dv}\right)_p} = \left(\frac{dv}{dT}\right)_p;\quad \frac{1}{\left(\frac{dp}{dv}\right)_T} = \left(\frac{dv}{dp}\right)_T.$$

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

$$dp = \left(\frac{dp}{dT}\right)_v dT + \left(\frac{dp}{dv}\right)_T dv.$$

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

$$dp = 0 \text{ und } dv = \left(\frac{dv}{dT}\right)_p dT,$$

wodurch sie übergeht in:

$$0 = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\overline{v}} dT + \left(\frac{dp}{dv}\right)_{\overline{T}} \cdot \left(\frac{dv}{dT}\right)_{\overline{p}} dT.$$

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

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

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

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

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

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

Hiernach kann man folgende vollständige Differentialgleichungen bilden:

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

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

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 demgemäfs zu schreiben:

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

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

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

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

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

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

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

Der hier vorkommende Differentialcoëfficient $\left(\frac{dv}{dT}\right)_{\overline{p}}$ stellt die Ausdehnung des Körpers durch Temperaturerhöhung dar, und ist der Regel nach als bekannt vorauszusetzen. Der andere Differentialcoëfficient $\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\overline{v}}$ pflegt zwar bei festen und tropfbar flüssigen Körpern nicht unmittelbar durch Beobachtung bekannt zu seyn, aber man kann nach (27) setzen:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\overline{v}} = -\frac{\left(\frac{dv}{dT}\right)_{\overline{p}}}{\left(\frac{dv}{dp}\right)_{\overline{T}}},$$

und in diesem Bruche ist der im Zähler stehende Differentialcoëfficient wieder der vorher besprochene, und der im

Nenner stehende Differentialcoëfficient 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 Elasticitätscoëfficienten näherungsweise berechnen kann. Durch Einführung dieses Bruches geht die Gleichung (30) über in:

$$(31)\quad c = C + AT\frac{\left(\frac{dv}{dT}\right)^2_{\overline{p}}}{\left(\frac{dv}{dp}\right)_{\overline{T}}}.$$

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

Da der Differentialcoëfficient $\left(\frac{dv}{dp}\right)_{\overline{T}}$ immer negativ ist, so folgt daraus, dafs die specifische Wärme bei constantem Volumen immer kleiner seyn mufs als diejenige bei constantem Drucke. Der andere Differentialcoëfficient $\left(\frac{dv}{dT}\right)_{\overline{p}}$ ist im Allgemeinen eine positive Gröfse. 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 constantantem Volumen kleiner als die bei constantem Drucke, denn, wenn auch der Differentialcoëfficient $\left(\frac{dv}{dT}\right)_{\overline{p}}$ unter dieser

Temperatur einen negativen Werth hat, so hat das doch auf den Werth der Formel keinen Einflufs, weil dieser Differentialcoëfficient 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° als Einheit genommen wird, folgende Ausdehnungscoëfficienten:

bei	0°	$-0{,}000061$
»	25°	$+0{,}00025$
»	50°	$+0{,}000454$

Nach den Beobachtungen von Grassi (*Ann. de chim. et de phys. 3e 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°	0,000050
»	25°	0,000046
»	50°	0,000044.

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

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

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

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° gleich 0,001003 Cubikm. Ferner ist eine Atm. Druck als Druckeinheit genommen, während wir den Druck eines Kilogramm auf ein Quadratmeter als Druckeinheit nehmen müssen, wonach eine Atm. Druck durch 10333 dargestellt wird. Demgemäfs haben wir zu setzen:

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 Function von p und v zu betrachten, und demgemäfs zu setzen

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

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

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

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

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

$$\left(\frac{dv}{dp}\right)_{\overline{T}} = -\frac{0{,}000016 \,.\, 0{,}001003}{10333} = -45 \,.\, 10^{-13}.$$

Aufserdem haben wir bei 25° zu setzen: $T = 273 + 25 = 298$, und 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 Ausdehnungscoëfficienten 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:

$$\text{bei } 0^\circ \begin{cases} C = 1 \\ c = 0{,}9995 \end{cases}$$

$$\text{» } 25^\circ \begin{cases} C = 1{,}0016 \\ c = 0{,}9918 \end{cases}$$

$$\text{» } 50^\circ \begin{cases} C = 1{,}0042 \\ c = 0{,}9684. \end{cases}$$

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

§. 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:

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

während die Gleichungen, welche erfüllt seyn müfsten, wenn (28) und (29) integrabel seyn 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, dafs 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 Veränderungen 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 dafs ihm dabei

Wärme zugeführt oder entzogen werde. Es soll bestimmt werden, welche Volumenänderung unter diesen Umständen durch eine gewisse Druckänderung veranlafst 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 vorher genannten Gleichungen $dQ = 0$ setzt. Die Gleichung (28) giebt dann:

$$c\,dT + AT\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\overline{v}} dv = 0.$$

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

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

Ebenso erhält man aus der Gleichung (29):

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

Aus der Gleichung (32) erhält man zunächst:

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

wofür man nach (27) schreiben kann:

$$(36)\quad \left(\frac{dv}{dp}\right)_{\overline{Q}} = \frac{c}{C}\left(\frac{dv}{dp}\right)_{\overline{T}}.$$

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

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

§. 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 Gröfsen T, v und p als Ausdruck des Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetzes die Gleichung:

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

worin R eine Constante ist. Hieraus folgt:

$$(39) \quad \begin{cases} \left(\frac{dp}{dT}\right)_{\bar{v}} = \frac{R}{v}; \; \left(\frac{dv}{dT}\right)_{\bar{p}} = \frac{R}{p} \\ \left(\frac{d^2p}{dT^2}\right)_{\bar{v}} = 0; \; \left(\frac{d^2v}{dT^2}\right)_{\bar{p}} = 0. \end{cases}$$

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

$$(40) \quad \left(\frac{dc}{dv}\right)_{\bar{T}} = 0; \; \left(\frac{dC}{dp}\right)_{\bar{T}} = 0.$$

Hieraus folgt, dafs die beiden specifischen Wärmen c und C bei einem vollkommenen Gase nur Functionen der Temperatur seyn können. Aus anderen Gründen, welche auf besonderen Betrachtungen beruhen, auf die ich hier nicht eingehen will, ist zu schliefsen, dafs 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:

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

Die Gleichungen (28), (29) und (32) gestalten sich

durch Anwendung der beiden ersten der Gleichungen (39) folgendermaafsen:

$$(42)\quad \begin{cases} dQ = c\,dT + AR\frac{T}{v}\,dv \\ dQ = C\,dT - AR\frac{T}{p}\,dp \\ dQ = \frac{c}{R}\,v\,dp + \frac{C}{R}\,p\,dv, \end{cases}$$

worin man noch das Product AR gemäfs (41) durch die Differenz $C-c$ ersetzen kann. Von den Anwendungen dieser Gleichungen 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 sey ein Körper gegeben, von dem sich ein Theil in einem und der übrige Theil in einem anderen 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 im dampfförmigen Zustande befindet. Wir wollen daher der gröfseren 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 sey also in einem Gefäfse von gegebenem Volumen

eine gewisse Menge des Stoffes abgeschlossen, 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 gegebenem Raume die beiden, in verschiedenen Aggregatzuständen befindlichen Theile nicht beliebige sondern nur ganz bestimmte Gröfsen haben. Wenn nämlich der Theil, welcher sich in dem Aggregatzustande von gröfserem specifischem Volumen befindet, an Gröfse 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 grofs ist, dafs 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 Gefäfses, constant bleiben, die Gröfsen der in den beiden Aggregatzuständen befindlichen Theile sich nicht weiter ändern. Nimmt dann aber, während die Temperatur constant bleibt, der Rauminhalt des Gefäfses zu, so kann der Theil, welcher sich in dem Aggregatzustande mit gröfserem 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 Gröfse, 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 Gröfsen 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 Gröfse 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 $\frac{dp}{dx}=0$ zu setzen, und wir erhalten also:

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

Hierdurch 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 dafs $M-m$ die Gröfse des Theiles ist, welcher sich noch im ersten Aggregatzustande befindet. Die Gröfse 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 sey mit σ, und das specifische Volumen im zweiten Aggregatzustande mit s bezeichnet. Beide Gröfsen 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:

$$v = (M - m)\sigma + ms$$
$$= m(s - \sigma) + M\sigma.$$

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

$$(47) \qquad v = mu + M\sigma,$$

woraus folgt:

$$(48) \qquad \frac{dv}{dm} = u.$$

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

$$(49) \qquad \frac{dQ}{dm} = r.$$

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 gegenwärtigen 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 heifsen[1]), dann hat man:

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

oder anders geordnet:

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

1) Der Buchstabe c hat also in den hier folgenden Formeln eine andere Bedeutung, als in den weiter oben befindlichen, wo c die specifische Wärme bei constantem Volumen bedeutete.

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

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

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:

$$(52)\qquad \frac{dr}{dT}+c-h=Au\frac{dp}{dT}$$

$$(53)\qquad \frac{dr}{dT}+c-h=\frac{r}{T}$$

$$(54)\qquad r=ATu\frac{dp}{dT}.$$

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, dafs der Druck in der Weise mit der Temperatur zunimmt, dafs 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 mufs, während die Temperatur um dT und der Druck um dp wächst, bestimmt durch:

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

Bildet man die vollständige Differentialgleichung:

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

worin C die specifische Wärme bei constantem Drucke bedeutet. Denken wir uns nun, dafs 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 mufs, um ihre Temperatur um dT zu erhöhen, dargestellt durch:

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

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:

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

Wenden wir dieses speciell auf das Wasser an, und wählen dabei z. B. die Temperatur 100°, so ist nach den Versuchen von Kopp der Ausdehnungscoëfficient des Wassers bei 100°, wenn man das Volumen des Wassers bei 4° als Einheit nimmt, 0,00080. Diese Gröfse mufs 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 $\frac{1}{424}$, 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

und setzt darin die Werthe aus (49) und (50) ein, so kommt:

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

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, dafs diese beiden Gröfsen einander so nahe gleich sind, dafs es keinen Nutzen gehabt haben würde, die zwischen ihnen bestehende Differenz in meinen numerischen Rechnungen zu berücksichtigen.

Bei den Betrachtungen über den Einflufs des Druckes auf das Gefrieren der Flüssigkeiten verhält es sich insofern anders, als eine bedeutende Aenderung des Druckes den Gefrierpunkt nur sehr wenig ändert, und daher der Differentialcoëfficient $\frac{dp}{dT}$ für diesen Fall einen sehr grofsen Werth hat. Das Verfahren, welches ich in meiner auf diesen Gegenstand bezüglichen Notiz (diese Ann. Bd. LXXXI) angewandt habe, dafs 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 mufs die Bemerkung, welche ich in dem in meiner Abhandlungensammlungen befindlichen Zusatze zu dieser Notiz gemacht habe, dafs die Verschiedenheit nur sehr unbedeutend seyn könne, modificiren. Nimmt man gemäfs der in jener Notiz ausgeführten Rechnung an, dafs für eine Druckzunahme um eine Atm. der Gefrierpunkt um 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 Ausdehnungscoëfficienten des Wassers und Eises bei 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:

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

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

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

welche Gleichung man auch so schreiben kann:

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

oder noch kürzer:

$$(56)\quad dQ = T\,d\left(\frac{mr}{T}\right) + Mc\,dT.$$

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 Gröfsenbestimmungen Veranlassung geben. Erstens sind die Wärmemengen, welche man einem veränderlichen Körper mittheilen resp. entziehen mufs, bei nicht umkehrbaren Veränderungen andere, als wenn dieselben Veränderungen in umkehrbarer

folgendes etwas abweichendes Resultat:

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

Uebrigens ist in Betreff dieser hier gelegentlich angebrachten kleinen Correction zu bemerken, dafs sie sich nur auf eine einzeln stehende numerische Berechnung bezieht, und zwar auf die Berechnung einer Gleichung, von der ich selbst in jener Notiz gesagt habe, dafs sie practisch ohne Bedeutung sey und nur theoretisch der Erwähnung verdiene. Die Gleichung selbst, und die auf sie bezügliche theoretische Betrachtung wird durch diese Correction nicht berührt.

Weise geschehen. Zweitens ist jede nicht umkehrbare Veränderung mit einer uncompensirten Verwandlung verbunden, deren Kenntnifs bei gewissen Betrachtungen von Wichtigkeit ist.

Um die auf diese beiden Umstände bezüglichen analytischen Ausdrücke anführen zu können, mufs ich zunächst an einige in den bisher von mir aufgestellten Gleichungen enthaltene Gröfsen erinnern.

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

$$(57) \quad dU = dQ - dw,$$

oder, wenn wir sie uns integrirt denken:

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

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 mufs, und das äufsere 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, dafs die Veränderungen umkehrbar seyn 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 Gröfse, 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 zurückgelangt, so mufs der unter dem Integralzeichen stehende Ausdruck $\frac{dQ}{T}$ das vollständige Differential einer Gröfse seyn, welche nur vom augenblicklich stattfindenden Zustande des Körpers, und nicht von dem Wege, auf welchem er in denselben gelangt ist, abhängt. Bezeichnen wir diese Gröfse mit S, so können wir setzen:

$$(59)\quad dS = \frac{dQ}{T},$$

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 Gröfse S im Anfangszustande hat, mit S_0 bezeichnen:

$$(60)\quad S = S_0 + \int \frac{dQ}{T}.$$

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

Die physikalische Bedeutung der Gröfse 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, dafs man nicht die von dem veränderlichen Körper nach aufsen abgegebene Wärme, sondern vielmehr die von ihm aufgenommene Wärme als positiv rechnet, folgendermaafsen:

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

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

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, dafs der Ausdruck $\frac{dH}{T}$ ein vollständiges Differential ist, und dafs 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 Gröfse erhält, welche durch den gegenwärtigen Zustand des Körpers vollkommen bestimmt ist, ohne dafs man die Art, wie der Uebergang in diesen Zustand stattgefunden hat, zu kennen braucht. Diese Gröfse habe ich aus Gründen, welche in der genannten Abhandlung auseinandergesetzt 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 $H=0$ ist, also von dem absoluten Nullpunkte der Temperatur; aber für diesen Fall wird das Integral $\int\frac{dH}{T}$ unendlich grofs. Man mufs 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 enthaltenen 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, dafs ich das so gebildete Integral *den Verwandlungswerth der von dem gegebenen Anfangszustande an gerechneten Körperwärme* genannt habe. Wir wollen diese Gröfse der Kürze wegen mit Y bezeichnen.

Die in dem zweiten Integrale vorkommende Gröfse Z habe ich die *Disgregation* des Körpers genannt. Sie hängt von der Anordnung der Bestandtheile des Körpers ab, und

das Maafs einer Disgregationsvermehrung ist der Aequivalenzwerth derjenigen Verwandlung aus Werk in Wärme, welche *stattfinden mufs*, um die Disgregationsvermehrung wieder rückgängig zu machen, welche also als Ersatz der Disgregationsvermehrung dienen kann. Hiernach kann man sagen, die Disgregation sey 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 Anfangszustand ausgehen mufs, so wollen wir annehmen, der dazu gewählte Anfangszustand sey derselbe, wie derjenige, von welchem man bei der Bestimmung des Verwandlungswerthes der im Körper vorhandenen Wärme ausgegangen ist.

Bilden wir nun aus den beiden eben besprochenen Gröfsen Y und Z die Summe, so ist diese die vorher genannte Gröfse 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 seyn, wie derjenige Anfangszustand, von welchem man bei der Bestimmung von Y und Z ausgegangen ist, sondern es handele sich in ihr um eine Veränderung, deren Anfang ein ganz beliebiger sey, wie er sich bei irgend einer speciellen Untersuchung gerade dargeboten hat, so können wir für die an der rechten Seite stehenden Integrale schreiben:

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

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

$$(62) \quad \int \frac{dQ}{T} = Y + Z - (Y_0 + Z_0).$$

Setzt man hierin:

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

und entsprechend:

$$Y_0 + Z_0 = S_0,$$

so erhält man die Gleichung:

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

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 Gröfse U gesagt ist, sie sey der *Wärme- und Werkinhalt* des Körpers, von der Gröfse S sagen, sie sey der *Verwandlungsinhalt* des Körpers. Da ich es aber für besser halte, die Namen derartiger für die Wissenschaft wichtiger Gröfsen aus den alten Sprachen zu entnehmen, damit sie unverändert in allen neuen Sprachen angewandt werden können, so schlage ich vor, die Gröfse 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 Gröfsen, welche durch diese Worte benannt werden sollen, sind ihren physikalischen Bedeutungen nach einander so nahe verwandt, dafs eine gewisse Gleichartigkeit in der Benennung mir zweckmäfsig zu seyn scheint.

Fassen wir, bevor wir weiter gehen, der Uebersichtlichkeit wegen noch einmal die verschiedenen im Verlaufe der Abhandlung besprochenen Gröfsen zusammen, welche durch die mechanische Wärmetheorie entweder neu eingeführt sind, oder doch eine veränderte Bedeutung erhalten haben, und welche sich alle darin gleich verhalten, dafs sie durch den augenblicklich stattfindenden Zustand des Körpers bestimmt sind, ohne dafs 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 Drucke 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:

$$dQ = CdT - AT\frac{dv}{dT}dp \text{ [1]}.$$

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

$$dw = Apdv,$$

und wenn man T und p als unabhängige Veränderliche ge-

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 Differentiation nach T die andere Veränderliche p als constant vorausgesetzt ist.

wählt 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:

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

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

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

überzeugt man sich leicht, dafs diese beiden vollständigen Differentialgleichungen integrabel sind, ohne dafs man dazu noch eine weitere Beziehung zwischen 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 Gröfse 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, dafs man die Gleichungen (65) mit der das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz ausdrückenden Gleichung $pv = RT$ in Verbindung bringt, oder dadurch, dafs 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:

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

Die Integration dieser Gleichungen läfst 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:

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

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 seyen mit U_0 und S_0 bezeichnet. Dann wollen wir uns denken, dafs 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 der Druck sich in der Weise ändern, dafs er in jedem Augenblicke die Gröfse 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 hier vorkommende Gröfse 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 Gröfse 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 spec. Wärme c und der spec. Wärme bei constantem Drucke so erheblich werden, dafs man ihn berücksichtigen mufs. Aus der vorstehenden Gleichung folgt, wenn man zugleich bedenkt, dafs mit der Temperaturzunahme dT eine Volumenzunahme $M\frac{d\sigma}{dT}dT$ und somit das äufsere 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 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 äufseres Werk bedingt:

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

Wendet man hierauf, um die Gröfse u durch andere experimentell besser bekannte Gröfsen 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 Procefs bezüglichen Differentialgleichungen müssen nach T von T_0 bis T, und die auf den zweiten Procefs bezüglichen nach m von 0 bis m integrirt werden, und man erhält also:

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

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

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

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

gilt ebenso gut für nicht umkehrbare, wie für umkehrbare Veränderungen. Der Unterschied besteht nur darin, dafs von

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 Gröfsen vor. Ich werde mir erlauben über diese Entwickelung in einer besonderen, später zu veröffentlichenden Note einige Bemerkungen zu machen.

den an der rechten Seite stehenden Gröfsen dafs äufsere 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 äufsere Werk zu bestimmen, und indem man dann dieses äufsere Werk zu der Differenz $U - U_0$ addirt, erhält man die gesuchte Wärmemenge Q, welche der Körper während des Ueberganges aufnehmen mufs.

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

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:

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

Wenn nun der Körper eine Veränderung oder eine Reihe von Veränderungen erlitten hat, welche nicht einen Kreisprocefs 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 Kreisprocefs machen, wenn man noch solche Veränderungen

1) Diese Ann. Bd. XCIII, S. 499 und Abhandlungensammlung Theil I, S. 145.

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, dafs sie in umkehrbarer Weise stattfinden.

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

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

Die auf diese Weise bestimmte Gröfse N bedeutet zunächst die in dem ganzen Kreisprocesse eingetretene uncompensirte Verwandlung. Da nun aber für solche Ver-

änderungen, die in umkehrbarer Weise geschehen, der Satz gilt, dafs 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 Gröfse N stellt somit die 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 $\int \frac{dQ}{T}$ mufs 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 seyn würde, indem die dazu nöthigen Auseinandersetzungen zu umfangreich seyn würden, von dem ich aber doch glaube, dafs selbst die nachfolgende kurze Andeutung nicht ohne Interesse seyn wird, indem sie dazu beitragen kann, die allgemeine Wichtigkeit der Gröfsen, 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, dafs alle in der Natur vorkommenden Verwandlungen in einem gewissen Sinne, welchen ich als den positiven angenommen habe, von selbst, d. h ohne Compensation, geschehen können, dafs sie aber im entgegengesetzten, also negativen Sinne nur in der Weise stattfinden können, dafs 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

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

veröffentlichten Abhandlung gesprochen habe [1]). Wenn nämlich bei allen im Weltall vorkommenden Zustandsänderungen die Verwandlungen von einem bestimmten Sinne diejenigen vom entgegengesetzten Sinne an Gröfse übertreffen, so mufs der Gesammtzustand des Weltalls sich immer mehr in jenem ersteren Sinne ändern, und das Weltall mufs sich somit ohne Unterlafs einem Gränzzustande nähern.

Es fragt sich nun, wie man diesen Gränzzustand einfach und dabei doch bestimmt charakterisiren kann. Dieses kann dadurch geschehen, dafs man die Verwandlungen, wie ich es gethan habe, als mathematische Gröfsen 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 der Körper ausgeführt. Es haben sich dabei für jeden Körper zwei Gröfsen ergeben, der Verwandlungswerth seines Wärmeinhaltes und seine Disgregation, deren Summe seine Entropie bildet. Hiermit ist aber die Sache noch nicht erschöpft, sondern die Betrachtung mufs 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 den 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 grofs ist, dafs ein Atom dagegen als verschwindend klein betrachtet werden kann, sich als Ganzes bewegt, so ist der Verwandlungswerth dieser Bewegung gegen ihre lebendige Kraft gleichermafsen als verschwindend klein anzusehen; woraus folgt, dafs, wenn

1) Diese Ann. Bd. CXXI, S. 1 und Abhandlungensammlung Th. I, Abhandlung VIII.

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 läfst 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, dafs 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, dafs, wenn man sich dieselbe Gröfse, 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.*