

Ueber die  
Anwendung des Satzes von der Aequivalenz der  
Verwandlungen auf die innere Arbeit;

von  
**R. Clausius.**

(Vorgetragen in der Naturforschenden Gesellschaft am 27. Jan. 1862.)

In einer im Jahre 1854 veröffentlichten Abhandlung\*), welche den Zweck hatte, meinen früher veröffentlichten Entwicklungen eine etwas einfachere Gestalt zu geben, habe ich aus dem von mir aufgestellten Grundsatz, dass die Wärme nicht von selbst aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen kann, einen Satz abgeleitet, welcher mit dem zuerst von S. Carnot aus anderen, auf den älteren Ansichten über die Wärme beruhenden Betrachtungen abgeleiteten Satze in nahem Zusammenhange steht, aber nicht ganz mit ihm übereinstimmt. Er bezieht sich auf die Umstände, unter welchen sich Arbeit in Wärme und umgekehrt Wärme in Arbeit verwandeln kann, und ich habe ihn den Satz von der Aequivalenz der Verwandlungen genannt. Ich habe aber dort nicht den ganzen Satz in der allgemeinen Form mitgetheilt, in welcher ich ihn mir entwickelt hatte, sondern habe mich bei jener Veröffentlichung auf einen Theil beschränkt, welcher sich getrennt behandeln und mit grösserer Sicherheit beweisen lässt, als der übrige Theil.

---

\*) Ueber eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie. Pogg. Ann. B. XCIII, S. 481; Liouville Journ. V. XX, p. 63; Phil. Mag. S. IV, V. XII, p. 81.

Es wird nämlich bei einer Zustandsänderung eines Körpers im Allgemeinen gleichzeitig äussere und innere Arbeit gethan, von denen die erstere sich auf die Kräfte bezieht, welche fremde Körper auf den betrachteten Körper ausüben, und die letztere auf die Kräfte, welche die Bestandtheile des betrachteten Körpers selbst auf einander ausüben. Die innere Arbeit ist meistens so wenig bekannt, und mit einer andern ebenfalls unbekanntem Grösse in solcher Weise verbunden, dass man sich bei ihrer Behandlung einigermaassen von Wahrscheinlichkeitsgründen leiten lassen muss, während die äussere Arbeit der unmittelbaren Beobachtung und Messung zugänglich ist, und eine strengere Behandlung zulässt. Da ich nun in meiner früheren Veröffentlichung alles Hypothetische zu vermeiden wünschte, so schloss ich die innere Arbeit ganz davon aus, was dadurch geschehen konnte, dass ich mich auf die Betrachtung von Kreisprocessen beschränkte, d. h. von Vorgängen, bei denen die Veränderungen, welche der Körper erleidet, so angeordnet sind, dass der Körper schliesslich wieder in seinen Anfangszustand zurückkommt. Bei einem solchen Vorgange heben sich nämlich die inneren Arbeitsgrössen, welche bei den einzelnen Veränderungen gethan werden, und welche theils positiv, theils negativ sind, gegenseitig auf, so dass nur äussere Arbeit übrig bleibt, und für diese lässt sich dann der fragliche Satz mit mathematischer Strenge aus dem oben angeführten Grundsätze beweisen.

Mit der Veröffentlichung des übrigen Theiles meines Satzes habe ich bis jetzt gezögert, weil er zu einer Folgerung führt, welche von den bisher verbreiteten Vorstellungen über die in den Körpern enthaltene

Wärme beträchtlich abweicht, und ich es daher für wünschenswerth hielt, ihn noch weiter zu prüfen. Da ich mich jedoch im Verlaufe der Jahre mehr und mehr davon überzeugt habe, dass man jenen Vorstellungen, welche zum Theil mehr auf Gewohnheit, als auf wissenschaftlicher Begründung beruhen, kein zu grosses Gewicht beilegen muss, so glaube ich mein früheres Bedenken endlich aufgeben, und den vollständigen Satz von der Aequivalenz der Verwandlungen und die damit zusammenhängenden Sätze dem wissenschaftlichen Publikum vorlegen zu dürfen. Ich hoffe, dass die Wichtigkeit, welche diese Sätze, wenn sie richtig sind, für die Wärmetheorie haben, ihre Veröffentlichung in ihrer gegenwärtigen hypothetischen Form rechtfertigen wird.

Zugleich will ich aber ausdrücklich bemerken, dass, wenn man Anstand nehmen sollte, die nachfolgenden Sätze als richtig anzuerkennen, dadurch die in meiner früheren Abhandlung enthaltenen Schlüsse, welche sich auf Kreisprocesse beziehen, ihre Gültigkeit nicht verlieren würden.

§. 1. Ich will damit beginnen, den Satz von der Aequivalenz der Verwandlungen, so wie ich ihn früher entwickelt habe, noch einmal kurz anzuführen, um daran das Folgende anknüpfen zu können.

Wenn ein Körper einen Kreisprocess durchmacht, so kann dabei eine gewisse äussere Arbeit gewonnen werden, wofür dann gleichzeitig eine gewisse Wärmemenge verloren geht, oder es kann umgekehrt Arbeit verbraucht und dafür Wärme gewonnen werden. Dieses lässt sich so ausdrücken: es kann durch den Kreisprocess Wärme in Arbeit oder Arbeit in Wärme verwandelt werden.

Ferner kann der Kreisprocess noch eine andere Wirkung haben, nämlich die, dass Wärme aus einem Körper in einen andern übertragen wird, indem der veränderliche Körper von dem einen Körper Wärme aufnimmt, und an den andern Wärme abgibt. Hierbei sind die Körper, zwischen denen der Wärmeübergang stattfindet, nur als Wärmereservoir anzusehen, von denen weiter nichts bekannt zu sein braucht, als ihre Temperaturen. Wenn die Temperaturen dieser beiden Körper verschieden sind, so findet je nach der Richtung der Uebertragung ein Wärmeübergang aus einem wärmern in einen kältern oder aus einem kältern in einen wärmern Körper statt. Einen solchen Wärmeübergang kann man der Gleichförmigkeit wegen auch als eine Verwandlung bezeichnen, indem man sagt, es sei Wärme von der einen Temperatur in Wärme von der andern Temperatur verwandelt.

Die beiden erwähnten Arten von Verwandlungen stehen nun unter einander in einem gewissen Zusammenhange, so dass sie sich gegenseitig bedingen, und die eine die andere ersetzen kann. Nennt man solche Verwandlungen, welche einander ersetzen können, äquivalent, und sucht die mathematischen Ausdrücke, welche die Grösse der Verwandlungen in der Weise bestimmen, dass äquivalente Verwandlungen gleich gross werden, so findet man folgende: Wenn die Wärmemenge  $Q$  von der Temperatur  $t$  aus Arbeit entsteht, so hat diese Verwandlung den Aequivalenzwerth:

$$\frac{Q}{T}$$

und wenn die Wärmemenge  $Q$  aus einem Körper von der Temperatur  $t_1$  in einen andern

von der Temperatur  $t_2$  übergeht, so hat diese Verwandlung den Aequivalenzwerth:

$$Q \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right),$$

worin  $T$  eine Function der Temperatur ist, welche von der Art des Processes, durch den die Verwandlung geschieht, unabhängig ist, und  $T_1$  und  $T_2$  die Werthe der Function bedeuten, welche den Temperaturen  $t_1$  und  $t_2$  entsprechen. Durch eine besondere Betrachtung habe ich gezeigt, dass  $T$  sehr wahrscheinlich nichts weiter ist, als die absolute Temperatur.

Jene beiden Ausdrücke lassen auch den positiven und negativen Sinn der Verwandlungen erkennen. In dem erstern wird, wenn Wärme aus Arbeit entstanden ist,  $Q$  als positiv, und wenn Wärme in Arbeit verwandelt ist,  $Q$  als negativ angenommen. Im letztern kann man  $Q$  immer als positiv annehmen, indem der entgegengesetzte Sinn der Verwandlung dadurch angezeigt wird, dass die Differenz  $\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}$  positiv und negativ sein kann. Man sieht daraus, dass der Uebergang von Wärme von höherer zu niederer Temperatur als positive Verwandlung und der Uebergang von niederer zu höherer Temperatur als negative Verwandlung zu betrachten ist.

Wenn man durch diese Ausdrücke die in einem Kreisprocesse vorkommenden Verwandlungen darstellt, so lässt sich die Beziehung, welche zwischen ihnen stattfindet, in einfacher und bestimmter Weise angeben. Wenn der Kreisprocess umkehrbar ist, so müssen die in ihm vorkommenden Verwandlungen theils positiv, theils negativ sein, und die Aequivalenzwerthe der positiven müssen zusammen gleich denen

der negativen sein, so dass die algebraische Summe aller Aequivalenzwerthe Null wird. Ist der Kreisprocess nicht umkehrbar, so brauchen die Aequivalenzwerthe der positiven und negativen Verwandlungen nicht gleich zu sein, aber der Unterschied kann nur in dem Sinne stattfinden, dass die positiven überwiegen. Man kann daher den für die Aequivalenzwerthe der Verwandlungen geltenden Satz so aussprechen: die algebraische Summe aller in einem Kreisprocesse vorkommenden Verwandlungen kann nur positiv oder als Grenzfall Null sein.

Der mathematische Ausdruck dieses Satzes ist folgender. Sei  $dQ$  das Element der von dem Körper während seiner Veränderungen an irgend ein Wärmereservoir abgegebenen Wärme (wobei eine Wärmemenge, welche er einem Reservoir entzieht, negativ gerechnet wird), und  $T$  die absolute Temperatur, welche der Körper im Momente der Abgabe hat, so muss für jeden umkehrbaren Kreisprocess die Gleichung:

$$(I) \quad \int \frac{dQ}{T} = 0,$$

und für jeden überhaupt möglichen Kreisprocess die Beziehung:

$$(I_a) \quad \int \frac{dQ}{T} \geq 0$$

gelten.

§. 2. Obwohl sich die Nothwendigkeit dieses Satzes unter Voraussetzung des oben erwähnten Grundsatzes streng mathematisch beweisen lässt, so behält der Satz dadurch doch eine abstracte Form, in welcher er dem Verständnisse schwer zugänglich ist, und man fühlt sich gedrungen, nach der eigentlichen physikalischen Ursache zu fragen, welche diesen Satz

zur Folge hat. Da ferner die innere und äussere Arbeit nicht wesentlich von einander verschieden sind, so kann man fast mit Sicherheit annehmen, dass ein Satz, welcher für die äussere Arbeit in so allgemeiner Weise gültig ist, nicht auf diese allein beschränkt sein kann, sondern in solchen Fällen, wo die äussere Arbeit mit innerer Arbeit verbunden ist, auf die letztere ebenfalls Anwendung finden muss.

Durch Betrachtungen dieser Art bin ich schon bei meinen ersten Untersuchungen über die mechanische Wärmetheorie dahin geführt, ein allgemeines Gesetz über die Abhängigkeit der wirksamen Kraft der Wärme von der Temperatur anzunehmen, welches den Satz von der Aequivalenz der Verwandlungen in seiner vollständigeren Form zur unmittelbaren Folge hat, und zugleich zu andern wichtigen Schlüssen Veranlassung giebt. Ich will dieses Gesetz sofort anführen und seinen Sinn durch einige hinzugefügte Erläuterungen klar zu machen suchen, indem die Gründe, welche für seine Richtigkeit sprechen, so weit sie nicht schon durch seine innere Wahrscheinlichkeit unmittelbar gegeben sind, im Verlaufe der Abhandlung nach und nach hervortreten werden. Es lautet:

In allen Fällen, wo die in einem Körper enthaltene Wärme durch Ueberwindung von Widerständen eine mechanische Arbeit thut, ist die Grösse der Widerstände, welche sie überwinden kann, proportional der absoluten Temperatur.

Um die Bedeutung dieses Gesetzes zu verstehen, muss man die Vorgänge, durch welche die Wärme Arbeit leisten kann, näher in's Auge fassen. Diese Vorgänge lassen sich immer darauf zurückführen,

dass durch die Wärme in irgend einer Weise die Anordnung der Bestandtheile eines Körpers geändert wird. So werden z. B. durch die Wärme die Körper ausgedehnt, und also die Moleküle von einander entfernt, wobei einerseits die gegenseitigen Anziehungen der Moleküle, und andererseits noch äussere Gegenkräfte, sofern solche vorhanden sind, überwunden werden müssen. Ferner werden durch die Wärme die Aggregatzustände geändert, indem feste Körper flüssig und sowohl feste als auch flüssige Körper luftförmig gemacht werden, wobei ebenfalls innere und der Regel nach auch äussere Kräfte zu überwinden sind. Ein anderer Fall, den ich noch erwähnen will, weil er von den vorigen sehr verschieden ist, und daher zeigt, wie mannichfaltig die hierhergehörigen Wirkungen sind, ist der, dass bei der Berührung zweier verschiedenartiger Stoffe durch die Wärme Electricität von dem einen Stoffe zum andern getrieben wird, worauf die Entstehung der thermoelectrischen Ströme beruht.

In den zuerst erwähnten Fällen wird die Anordnung der Moleküle geändert. Da die Moleküle, auch während der Körper sich in einem stationären Zustande befindet, keine festen, unveränderlichen Lagen haben, sondern stets in mehr oder weniger ausgedehnten Bewegungen begriffen sind, so kann man sich, wenn von der Anordnung der Moleküle zu irgend einer Zeit die Rede ist, entweder eine solche Anordnung denken, die man erhält, wenn man jedes Molekül in der Lage nimmt, welche es in einem bestimmten Momente gerade hat, oder eine solche, bei der jedes Molekül in einer mittleren Lage angenommen ist. Die Wirkung der Wärme geht nun immer dahin, den unter den Mole-



külen stattfindenden Zusammenhang zu vermindern, und wenn dieser gelöst ist, die mittleren Entfernungen der Moleküle zu vergrössern. Um dieses mathematisch ausdrücken zu können, wollen wir den Grad der Zertheilung des Körpers durch eine neu einzuführende Grösse darstellen, welche wir die *Disgregation* des Körpers nennen wollen, und mit Hülfe deren wir die Wirkung der Wärme einfach dahin definiren können, dass sie die *Disgregation* zu vermehren sucht. Wie man für diese Grösse ein bestimmtes Maass gewinnen kann, wird sich im Folgenden ergeben.

Was den zuletzt erwähnten Fall anbetrifft, so wird in diesem die Anordnung der Electricität geändert, eine Aenderung, welche sich in entsprechender Weise darstellen und in Rechnung bringen lässt, wie die Aenderung in der Lage der Moleküle, und welche wir uns, wo sie vorkommt, immer in dem allgemeinen Ausdrücke *Anordnungsänderung* oder *Aenderung der Disgregation* mit einbegriffen denken wollen.

Es versteht sich von selbst, dass jede der genannten Veränderungen auch im umgekehrten Sinne stattfinden kann, wenn die Wirkung der Gegenkräfte stärker ist, als die der Wärme. Ebenso wird als selbstverständlich angenommen, dass zur Hervorbringung von Arbeit stets eine entsprechende Menge Wärme verbraucht, und umgekehrt durch Verbrauch von Arbeit ebensoviel Wärme erzeugt wird.

§. 3. Wenn wir nun die einzelnen vorkommenden Fälle in Bezug auf die bei ihnen wirkenden Kräfte näher betrachten, so bietet sich zunächst als besonders einfach die Ausdehnung eines permanenten Gases dar. Man kann aus gewissen Eigenschaften der Gase schliessen,

dass bei ihnen die gegenseitige Anziehung der Moleküle in ihren mittleren Entfernungen sehr gering ist, und daher der Ausdehnung des Gases nur einen sehr kleinen Widerstand entgegensetzt, so dass der Widerstand, welchen die Wände des einschliessenden Gefässes leisten, fast der ganzen Wirkung der Wärme das Gleichgewicht halten muss. Demnach bildet der äusserlich wahrnehmbare Druck des Gases ein angenähertes Maass für die auseinandertreibende Kraft der im Gase enthaltenen Wärme, und somit muss dem vorigen Satze nach dieser Druck der absoluten Temperatur angenähert proportional sein. Die Richtigkeit dieses Resultates hat in der That so viele innere Wahrscheinlichkeit für sich, dass viele Physiker seit Gay-Lussac und Dalton jene Proportionalität ohne Weiteres vorausgesetzt und zur Berechnung der absoluten Temperatur benutzt haben.

Auch bei der oben erwähnten thermoelectrischen Wirkung ist die der Wärme entgegen wirkende Kraft eine einfache und leicht bestimmbare. Es wird nämlich an der Berührungsstelle zweier verschiedener Stoffe durch die Wärme so viel Electricität von dem einen zum andern getrieben, bis die aus der electrischen Spannung entstehende Gegenkraft der hinüber treibenden Kraft das Gleichgewicht hält. Nun habe ich schon in einer frühern Abhandlung: „Ueber die Anwendung der mechanischen Wärmethorie auf die thermoelectrischen Erscheinungen“\*) nachgewiesen, dass, sofern mit der Temperaturänderung nicht gleichzeitig Aenderungen in der Anordnung der Moleküle verbunden sind, die durch die Wärme hervorgerufene

---

\*) Pogg. Ann. Bd. XC. S. 513.

Spannungsdifferenz der absoluten Temperatur proportional sein muss, wie es der obige Satz erfordert.

In den übrigen erwähnten und in den meisten andern Fällen sind die Verhältnisse weniger einfach, weil bei ihnen die Kräfte, welche die Moleküle auf einander ausüben, eine wesentliche Rolle spielen, und diese Kräfte bis jetzt noch ganz unbekannt sind. So viel ergibt sich allerdings schon aus der blossen Betrachtung der äussern Widerstände, welche die Wärme überwinden kann, dass die Kraft der Wärme im Allgemeinen mit der Temperatur zunimmt. Will man z. B. die Ausdehnung eines Körpers durch einen äussern Druck verhindern, so muss man dazu einen um so grössern Druck anwenden, je weiter man den Körper erwärmt, und man kann daher, auch ohne die innern Kräfte zu kennen, schliessen, dass der Gesamtwert der Widerstände, welche bei der Ausdehnung überwunden werden können, mit der Temperatur wächst. Ob er aber gerade in dem Verhältnisse wächst, wie der obige Satz es verlangt, lässt sich ohne Kenntniss der innern Kräfte nicht direct nachweisen. Dagegen kann man umgekehrt jenen Satz, wenn man ihn als anderweitig bewiesen ansieht, dazu anwenden, die von den innern Kräften geleisteten Widerstände zu bestimmen.

Die Kräfte, welche die Moleküle auf einander ausüben, sind nicht von so einfacher Art, dass man jedes Molekül durch einen blossen anziehenden Punkt ersetzen könnte, denn es kommen viele Fälle vor, welche deutlich erkennen lassen, dass es nicht bloss auf die Entfernung der Moleküle, sondern auch auf ihre sonstige Lage zu einander ankommt. Betrachten wir z. B. das Schmelzen des Eises, so werden dabei

unzweifelhaft innere Kräfte, welche die Moleküle auf einander ausüben, überwunden, und es findet also eine Vermehrung der Disgregation statt, und doch sind die Schwerpunkte der Moleküle im flüssigen Wasser durchschnittlich weniger weit von einander entfernt, als im Eise, da das Wasser eine grössere Dichtigkeit hat. Auch das eigenthümliche Verhalten des Wassers, dass es sich, wenn man es von  $0^{\circ}$  an erwärmt, zusammenzieht, und erst über  $4^{\circ}$  anfängt sich auszudehnen, zeigt, dass auch im flüssigen Wasser in der Nähe des Schmelzpunktes die Vermehrung der Disgregation nicht mit Vergrösserung der mittleren Entfernungen der Moleküle verbunden ist. Es würde daher bei den innern Kräften, selbst wenn man sie nicht messen, sondern nur mathematisch ausdrücken wollte, schwer sein, einen passenden Ausdruck, welcher eine einfache Grössenbestimmung zulässt, für sie zu finden. Diese Schwierigkeit fällt aber fort, wenn man nicht die Kräfte selbst, sondern die mechanische Arbeit, welche bei irgend einer Anordnungsänderung zu ihrer Ueberwindung erforderlich ist, in Rechnung bringen will. Die Ausdrücke der Arbeitsgrössen sind einfacher, als diejenigen der betreffenden Kräfte, indem die Arbeitsgrössen sich sämmtlich ohne weitere Nebenangabe durch Zahlen mit derselben Einheit darstellen lassen, die man unter einander addiren und subtrahiren kann, wie verschiedenartig auch die Kräfte, auf welche sie sich beziehen, sein mögen.

Es ist daher für die Anwendung zweckmässig, den obigen Satz dadurch umzugestalten, dass man statt der Kräfte die bei ihrer Ueberwindung gethane Arbeit einführt. In dieser Form lautet er:

Die mechanische Arbeit, welche die Wärme bei irgend einer Anordnungsänderung eines Körpers thun kann, ist proportional der absoluten Temperatur, bei welcher die Aenderung geschieht.

§. 4. Der Satz spricht nicht von der Arbeit, welche die Wärme thut, sondern von der, welche sie thun kann, und ebenso ist in der ersten Form des Satzes von den Widerständen die Rede, welche die Wärme überwinden kann. Diese Unterscheidung ist aus folgenden Gründen nothwendig.

Da die äussern Kräfte, welche während einer bestimmten Anordnungsänderung des Körpers auf ihn einwirken, sehr verschieden sein können, so kann es sein, dass die Wärme, indem sie eine Anordnungsänderung bewirkt, nicht den vollen Widerstand zu überwinden hat, den sie möglicher Weise überwinden könnte. Ein bekanntes oft besprochenes Beispiel hiezu bildet die Ausdehnung eines Gases, wenn sie nicht in der Weise stattfindet, dass das Gas dabei einen seiner Expansivkraft gleichen Gegendruck zu überwinden hat, sondern etwa dadurch veranlasst wird, dass der mit dem Gase gefüllte Raum mit einem andern Raume in Verbindung gesetzt wird, welcher leer ist, oder Gas von geringerem Drucke enthält. In solchen Fällen muss natürlich, um die Kraft der Wärme zu bestimmen, nicht der Widerstand betrachtet werden, welcher wirklich überwunden wird, sondern der, welcher überwunden werden kann.

Auch bei Anordnungsänderungen von der entgegengesetzten Art, bei denen die Wirkung der Wärme durch die Gegenkräfte überwunden wird, kann ein ähnlicher Unterschied vorkommen, hier aber

nur in dem Sinne, dass der Gesamtwert der Kräfte, welche die Wirkung der Wärme überwinden, wohl grösser sein kann, als die wirksame Kraft der Wärme, aber nicht kleiner.

Man kann die Fälle, bei denen ein solcher Unterschied vorkommt, auf folgende Art charakterisiren. Wenn die Anordnungsänderung in der Weise stattfindet, dass dabei Kraft und Gegenkraft gleich sind, so kann unter dem Einflusse derselben Kräfte die Aenderung auch im umgekehrten Sinne geschehen. Wenn aber eine Aenderung so stattfindet, dass dabei die überwindende Kraft grösser ist, als die überwundene, so kann unter dem Einflusse derselben Kräfte die Veränderung nicht im umgekehrten Sinne geschehen. Im ersteren Falle sagen wir, die Veränderung habe in umkehrbarer Weise stattgefunden, im letzteren sie habe in nicht umkehrbarer Weise stattgefunden.

Streng genommen muss die überwindende Kraft immer stärker sein, als die überwundene; da aber der Kraftüberschuss keine bestimmte Grösse zu haben braucht, so kann man ihn sich immer kleiner und kleiner werdend denken, so dass er sich dem Werthe Null bis zu jedem beliebigen Grade nähert. Man sieht daraus, dass der Fall, wo die Veränderung in umkehrbarer Weise stattfindet, ein Grenzfall ist, den man zwar nie vollständig erreichen, dem man sich aber beliebig nähern kann. Man kann daher bei theoretischen Betrachtungen von diesem Falle noch als von einem wirklich ausführbaren sprechen, und er spielt als Grenzfall sogar eine besonders wichtige Rolle in der Theorie.

Ich will bei dieser Gelegenheit gleich noch einen

andern Vorgang erwähnen, bei welchem jener Unterschied ebenfalls vorkommt. Wenn ein Körper einem andern durch Leitung oder Strahlung Wärme abgeben soll, (worunter im Falle der Strahlung, wo gegenseitige Mittheilung stattfindet; verstanden ist, dass der eine Körper dem andern mehr Wärme mittheilt, als er von ihm empfängt), so muss der abgebende Körper wärmer sein, als der aufnehmende, und es kann daher zwischen zwei Körpern von verschiedenen Temperaturen der Wärmeübergang nur in einem und nicht im entgegengesetzten Sinne stattfinden. Nur wenn ein Körper an einen andern von gleicher Temperatur Wärme abgegeben hätte, könnte der Wärmeübergang auch eben so gut in entgegengesetzter Richtung stattfinden. Nun ist zwar eine Wärmeabgabe an einen Körper von gleicher Temperatur streng genommen nicht möglich; da aber der Temperaturunterschied beliebig klein sein kann, so bildet auch hier der Fall, wo der Temperaturunterschied Null und der Wärmeübergang daher umkehrbar ist, den Grenzfall, den man wenigstens theoretisch noch als möglich betrachten kann.

§. 5. Wir wollen nun den mathematischen Ausdruck des obigen Satzes ableiten, und zwar zunächst für den Fall, wo die Zustandsänderung, welche der betrachtete Körper erleidet, in umkehrbarer Weise stattfindet. Das Resultat, welches man für diesen Fall findet, lässt sich leicht nachträglich dahin erweitern, dass es auch die Fälle, wo eine Veränderung in nicht umkehrbarer Weise stattfindet, umfasst.

Es sei angenommen, dass der Körper irgend eine unendlich kleine Zustandsänderung erleide, wobei sowohl die in ihm enthaltene Wärmemenge, als auch die

Anordnung seiner Bestandtheile sich ändern kann. Die in ihm enthaltene Wärmemenge sei mit  $H$  und die Aenderung dieser Grösse mit  $dH$  bezeichnet. Die bei der Anordnungsänderung von der Wärme gethane Arbeit, und zwar die innere und äussere Arbeit zusammen, heisse  $dL$ , welche Grösse positiv oder negativ sein kann, je nachdem die wirksame Kraft der Wärme die ihr entgegenwirkenden Kräfte überwindet, oder von ihnen überwunden wird. Die zu dieser Arbeit verbrauchte Wärme erhalten wir, wenn wir die Arbeit mit dem Wärmeäquivalent für die Einheit der Arbeit, welches  $A$  heissen möge, multipliciren; sie ist also  $AdL$ .

Die Summe  $dH + AdL$  ist die Wärmemenge, welche der Körper während der Zustandsänderung von Aussen empfangen, also einem andern Körper entziehen muss. Da wir nun früher eine unendlich kleine Wärmemenge, welche der veränderliche Körper einem andern mittheilt, mit  $dQ$  bezeichnet haben, so müssen wir entsprechend die Wärmemenge, welche er einem andern Körper entzieht, mit  $-dQ$  bezeichnen, und erhalten somit die Gleichung:

$$-dQ = dH + AdL$$

oder:

$$(1) \quad dQ + dH + AdL = 0. *)$$

---

\*) In meinen frühern Abhandlungen habe ich die innere und äussere Arbeit, welche bei der Zustandsänderung des Körpers von der Wärme gethan wird, von einander getrennt. Sei die erstere mit  $dJ$  und die letztere mit  $dW$  bezeichnet, so lautet die obige Gleichung (1):

$$(a) \quad dQ + dH + AdJ + AdW = 0.$$

Da nun die bei einer Zustandsänderung stattfindende Vermehrung der im Körper wirklich vorhandenen Wärme und die zu innerer Arbeit verbrauchte Wärme Grössen sind, von denen wir gewöhnlich nicht die einzelnen Werthe, sondern nur ihre Summe kennen



Um nun auch die Disgregation in die Formeln einführen zu können, müssen wir zunächst feststellen, wie wir dieselbe als mathematische Grösse bestimmen wollen.

und welche sich darin gleich verhalten, dass sie vollständig bestimmt sind, sobald der Anfangs- und Endzustand des Körpers gegeben ist, ohne dass die Art, wie der Körper aus dem einen in den andern gekommen ist, bekannt zu sein braucht, so habe ich es für zweckmässig gehalten, eine Function einzuführen, welche die Summe dieser beiden Grössen darstellt, und welche ich mit  $U$  bezeichnet habe. Danach ist:

$$(b) \quad dU = dH + AdJ,$$

und die vorige Gleichung geht daher über in:

$$(c) \quad dQ + dU + AdW = 0,$$

und wenn man sich diese Gleichung für irgend eine endliche Zustandsänderung integrirt denkt, so lautet sie:

$$(d) \quad Q + U + AW = 0.$$

Dieses sind die Gleichungen, welche ich theils in der speciellen Form, die sie für permanente Gase annehmen, theils in der vorstehenden allgemeinen Form in meinen Abhandlungen von 1850 und 54 angewandt habe, nur mit dem Unterschiede, dass ich dort den positiven und negativen Sinn der Wärmemenge umgekehrt gewählt habe, als es hier zur bessern Uebereinstimmung mit der in §. 1 angeführten Gleichung (I) geschehen ist. Die von mir eingeführte Function  $U$ , welche in der Wärmetheorie vielfache Anwendung finden kann, ist seitdem Gegenstand sehr interessanter mathematischer Entwicklungen von W. Thomson und Kirchhoff geworden (S. Phil. Mag. S. 4, Vol. 9, p. 523 und Pogg. Ann. B. 103, S. 177). Thomson hat sie „the mechanical energy of a body in a given state“ und Kirchhoff „Wirkungsfuction“ genannt. Obwohl ich glaube, dass meine ursprüngliche Definition, (S. Pogg. Ann. B. 79, S. 385 und B. 93, S. 484) — dass sie, wenn man von irgend einem Anfangszustande ausgeht, die Summe der hinzugekommenen wirklich vorhandenen und der zu innerer Arbeit verbrauchten Wärme darstelle, vollkommen streng ist, so kann ich doch gegen eine abgekürzte Bezeichnung durchaus nichts einwenden.

Die Disgregation soll, wie in §. 2 angegeben wurde, den Grad der Zertheilung des Körpers darstellen. So ist z. B. die Disgregation eines Körpers im flüssigen Zustande grösser, als im festen, und im luftförmigen Zustande grösser, als im flüssigen. Wenn ferner von einer gegebenen Quantität eines Stoffes ein Theil fest und der andere flüssig ist, so ist die Disgregation um so grösser, je mehr von der ganzen Masse flüssig ist, und ebenso, wenn ein Theil flüssig und der andere luftförmig ist, so ist die Disgregation um so grösser, je grösser der luftförmige Theil ist. Die Disgregation eines Körpers ist vollständig bestimmt, wenn die Anordnung seiner Bestandtheile gegeben ist; dagegen kann man nicht umgekehrt sagen, dass auch die Anordnung seiner Bestandtheile vollständig bestimmt sei, wenn die Grösse der Disgregation gegeben ist. So kann z. B. bei einer gegebenen Menge eines Stoffes, wenn ein Theil derselben fest und der andere luftförmig ist, die Disgregation eben so gross sein, als wenn die ganze Masse flüssig wäre.

Wir wollen uns nun denken, dass der Körper unter Mitwirkung der Wärme seinen Zustand ändere, wobei wir uns vorläufig auf solche Zustandsänderungen beschränken wollen, welche in stetiger und umkehrbarer Weise geschehen können, und zugleich annehmen wollen, dass der Körper in allen seinen Theilen gleiche Temperatur habe. Da die Vermehrung der Disgregation die Wirkung ist, durch welche die Wärme Arbeit leistet, so muss die Grösse der Arbeit zur Grösse der Disgregationsvermehrung in bestimmter Beziehung stehen, und wir wollen die noch willkürliche Grössenbestimmung der Disgregation dahin festsetzen, dass bei einer gegebenen Temperatur die Disgregationsvermehrung

rung der Arbeit, welche die Wärme dabei thun kann, proportional wird. Was ferner den Einfluss der Temperatur betrifft, so wird dieser durch den obigen Satz bestimmt. Es muss nämlich, wenn dieselbe Disgregationsänderung bei verschiedenen Temperaturen geschieht, die betreffende Arbeit der absoluten Temperatur proportional sein. Sei demnach  $Z$  die Disgregation des Körpers und  $dZ$  eine unendlich kleine Aenderung derselben, und  $dL$  die dazugehörige unendlich kleine Arbeit, so kann man setzen:

$$dL = KTdZ$$

oder:

$$dZ = \frac{dL}{KT},$$

worin  $K$  eine Constante ist, welche von der noch unbestimmt gelassenen Maasseinheit abhängt, nach welcher  $Z$  gemessen werden soll. Wir wollen diese Maasseinheit so wählen, dass  $K = \frac{1}{A}$  wird, und die Gleichung lautet:

$$(2) \quad dZ = \frac{AdL}{T}.$$

Denken wir uns dieses von irgend einem Anfangszustande an, bei welchem  $Z$  den Werth  $Z_0$  hat, integriert, so kommt:

$$(3) \quad Z = Z_0 + A \int \frac{dL}{T}.$$

Hierdurch ist die Grösse  $Z$  bis auf eine von dem gewählten Anfangszustande abhängige Constante bestimmt.

Wenn die Temperatur des Körpers nicht in allen Theilen gleich ist, so kann man sich den Körper in beliebig viele Theile zerlegt denken, und die Elemente  $dZ$  und  $dL$  in Gleichung (2) auf irgend einen Theil beziehen, und zugleich für  $T$  den Werth setzen,

welchen die absolute Temperatur dieses Theiles hat. Wenn man dann die Ausdrücke der unendlich kleinen Disgregationsänderungen der einzelnen Theile durch Summation, oder, wenn es unendlich viele Theile sein sollten, durch Integration vereinigt, so erhält man die auch noch unendlich kleine Disgregationsänderung des ganzen Körpers, und aus dieser kann man, wiederum durch Integration, jede beliebige endliche Disgregationsänderung erhalten.

Wir wenden uns nun zurück zur Gleichung (1), und eliminiren aus derselben mit Hilfe der Gleichung (2) das Arbeitselement  $dL$ . Dadurch kommt:

$$(4) \quad dQ + dH + TdZ = 0,$$

oder wenn wir mit  $T$  dividiren:

$$(5) \quad \frac{dQ + dH}{T} + dZ = 0.$$

Denken wir uns diese Gleichung für eine endliche Zustandsänderung integrirt, so kommt:

$$(II) \quad \int \frac{dQ + dH}{T} + \int dZ = 0.$$

Sollte der Körper nicht in allen seinen Theilen gleiche Temperatur haben, so kann man ihn sich wieder in Theile zerlegt denken, und die Elemente  $dQ$ ,  $dH$  und  $dZ$  in Gleichung (5) zunächst auf einen einzelnen Theil beziehen, und für  $T$  die absolute Temperatur dieses Theiles setzen. Die Integralzeichen in (II) sind dann so zu verstehen, dass sie die Veränderungen aller Theile umfassen. Dabei ist zu bemerken, dass solche Fälle, wo ein in sich zusammenhängender Körper an verschiedenen Stellen verschiedene Temperaturen hat, und ein unmittelbarer Wärmeübergang durch Leitung von den wär-

mern Stellen zu den kältern stattfindet, hier vorläufig ausser Acht zu lassen sind, weil ein solcher Wärmeübergang nicht umkehrbar ist, und wir uns für jetzt auf die Betrachtung der umkehrbaren Veränderungen beschränkt haben.

Die Gleichung (II) ist der gesuchte mathematische Ausdruck des obigen Satzes für alle in umkehrbarer Weise stattfindenden Zustandsänderungen eines Körpers, wobei es sich von selbst versteht, dass sie auch gültig bleiben muss, wenn man statt einer einzelnen Zustandsänderung eine Reihe von aufeinanderfolgenden Zustandsänderungen betrachtet.

§. 6. Die Differentialgleichung (4), aus welcher die Gleichung (II) hervorgegangen ist, hängt zusammen mit einer Differentialgleichung, welche sich aus den schon bisher bekannten Sätzen der mechanischen Wärmetheorie ergibt, und welche für den speciellen Fall, wo der betrachtete Körper ein vollkommenes Gas ist, ohne Weiteres in (4) übergeht.

Wir wollen annehmen, es sei irgend ein Körper von veränderlichem Volumen gegeben, auf welchen als äussere Kraft ein auf die Oberfläche ausgeübter Druck wirke. Das Volumen, welches er unter diesem Drucke  $p$  bei der (vom absoluten Nullpunkte an gezählten) Temperatur  $T$  einnimmt, sei  $v$ , und es sei vorausgesetzt, dass durch die Grössen  $T$  und  $v$  der Zustand des Körpers vollständig bestimmt sei. Wenn wir dann die Wärmemenge, welche der Körper aufnehmen muss, wenn er sich bei constanter Temperatur um  $dv$  ausdehnen soll, mit  $\frac{dQ}{dv} dv$  bezeichnen, (wobei zur bessern Uebereinstimmung mit der Be-

zeichnungsweise, welche in den in diesem §. vorkommenden Gleichungen sonst üblich ist, der positive Sinn der Wärmemengen anders gewählt ist, als in der Gleichung (4), wo nicht eine vom Körper aufgenommene, sondern eine von ihm abgegebene Wärmemenge positiv gerechnet wurde,) so gilt folgende aus der mechanischen Wärmetheorie bekannte Gleichung:

$$\frac{dQ}{dv} = AT \frac{dp}{dT}.$$

Denken wir uns nun, es werde die Temperatur des Körpers um  $dT$  und sein Volumen um  $dv$  geändert, und nennen die Wärmemenge, welche er dabei aufnimmt,  $dQ$ , so können wir schreiben:

$$dQ = \frac{dQ}{dT} dT + \frac{dQ}{dv} dv.$$

Hierin wollen wir für die mit  $\frac{dQ}{dT}$  bezeichnete Grösse, welche die spezifische Wärme bei constantem Volumen bedeutet, den Buchstaben  $c$  einführen, und für  $\frac{dQ}{dv}$  können wir den vorher gegebenen Ausdruck setzen. Dann kommt:

$$(6) \quad dQ = cdT + AT \frac{dp}{dT} dv.$$

Da der Druck  $p$  die einzige äussere Kraft ist, welche der Körper bei der Ausdehnung zu überwinden hat, so ist  $p dv$  die dabei gethane äussere Arbeit, und die Grösse  $\frac{dp}{dT} dv$  giebt an, wie diese Arbeit mit der Temperatur wächst.

Wenden wir nun diese Gleichung auf ein vollkommenes Gas an, so ist bei diesem die spezifische Wärme bei constantem Volumen als die wahre spe-

cifische Wärme zu betrachten, welche die Vermehrung der im Gase wirklich vorhandenen Wärmemenge angiebt, denn zu Arbeit wird in diesem Falle keine Wärme verbraucht, da äussere Arbeit nur bei Volumenveränderungen gethan wird, und innere Arbeit bei vollkommenen Gasen überhaupt nicht vorkommt. Es ist also  $cdT$  als identisch mit  $dH$  zu betrachten. Ferner gilt für vollkommene Gase die Gleichung:

$$pv = RT,$$

worin  $R$  eine Constante ist, und man erhält daher:

$$\frac{dp}{dT} dv = \frac{R}{v} dv = R d \cdot \log v.$$

Dadurch geht die Gleichung (6) über in:

$$(7) \quad dQ = dH + ART d \cdot \log v.$$

Diese Gleichung stimmt, abgesehen von der Verschiedenheit des Vorzeichens von  $dQ$ , welche nur in der veränderten Bezeichnungsweise ihren Grund hat, mit der Gleichung (4) überein, und die dort durch das allgemeine Zeichen  $Z$  dargestellte Function hat in diesem speciellen Falle die Form  $AR \log v$ .

Rankine, welcher über die Verwandlung von Wärme in Arbeit mehrere interessante Abhandlungen geschrieben hat,\*) hat eine entsprechende Umformung der Gleichung (6), wie sie vorher für vollkommene Gase angegeben wurde, auch für andere Körper vorgenommen, indem er, (nur mit etwas anderen Buchstaben) setzt:\*\*)

$$(8) \quad dQ = kdT + ATdF,$$

\*) S. Phil. Mag. S. IV, Vol. V, p. 106; Edinb. Phil. Journ. New S., Vol. II, p. 120; Manual of the Steam Engine.

\*\*\*) Manual of the Steam Engine p. 310.

worin  $k$  die wahre spezifische Wärme des Körpers bedeutet, und  $F$  eine Grösse ist, bei deren Bestimmung Rankine vorzugsweise von dem oben erwähnten Umstande geleitet zu sein scheint, dass der in Gleichung (6) vorkommende Ausdruck  $\frac{dp}{dT} dv$  die mit wachsender Temperatur stattfindende Zunahme der bei einer unendlich kleinen Volumenänderung gethanen äusseren Arbeit darstellt. Rankine definiert die Grösse  $F$  als das Verhältniss der Veränderung der äusseren Arbeit mit der Temperatur (the rate of variation of effective work performed with temperature), und indem er die äussere Arbeit, welche der Körper thun kann, wenn er bei einer bestimmten Temperatur aus einem gegebenen andern Zustande in den gegenwärtigen übergeht, mit  $U$  bezeichnet, setzt er:

$$(9) \quad F = \frac{dU}{dT}$$

In der gleich darauffolgenden Betrachtung des Falles, wo die äussere Arbeit nur in der Ueberwindung eines äussern Druckes besteht, giebt er die Gleichung:

$$U = \int p dv,$$

woraus folgt:

$$(10) \quad F = \int \frac{dp}{dT} dv.$$

Die hierin vorkommenden Integrale sind unter Voraussetzung einer constanten Temperatur von einem gegebenen Anfangsvolumen bis zu dem gerade stattfindenden Volumen zu nehmen. Indem er diesen Werth von  $F$  in die Gleichung (8) einsetzt, schreibt er dieselbe in folgender Form:

$$(11) \quad dQ = \left( k + AT \int_{\infty}^v \frac{d^2p}{dT^2} dv \right) dT + AT \frac{dp}{dT} dv.$$



Weshalb er hier als Anfangsvolumen gerade das unendlich grosse Volumen wählt, giebt er nicht an, obwohl diese Wahl offenbar nicht gleichgültig ist.

Man sieht leicht, dass diese Art, die Gleichung (6) abzuändern, von meiner Entwicklung sehr verschieden ist; auch sind die Resultate von einander abweichend, indem die Grösse  $F$  mit der entsprechenden Grösse  $\frac{1}{A} Z$  in meinen Gleichungen nicht identisch ist, sondern nur in dem Theile mit ihr übereinstimmt, dessen Ableitung aus schon bekannten Daten möglich ist. Durch das letzte Glied der Gleichung (6) ist nämlich für die einzuführende Grösse der Differentialcoefficient nach  $v$  gegeben, indem man, um dieses Glied richtig zu erhalten, jedenfalls setzen muss:

$$(12) \quad \frac{dF}{dv} = \frac{1}{A} \frac{dZ}{dv} = \frac{dp}{dT}$$

Rankine hat nun, wie aus Gleichung (10) hervorgeht, die Grösse  $F$  dadurch gebildet, dass er jenen für den Differentialcoefficienten nach  $v$  gegebenen Ausdruck einfach nach  $v$  integriert hat. Um zu sehen, wie die Grösse  $\frac{1}{A} Z$  sich hiervon unterscheidet, wollen wir den im vorigen §. gegebenen Ausdruck von  $Z$  etwas umformen.

Nach Gleichung (2) ist:

$$\frac{T}{A} dZ = dL.$$

Hierin bedeutet  $dL$  die bei der unendlich kleinen Zustandsänderung des Körpers gethane innere und äussere Arbeit zusammen. Die innere Arbeit wollen wir mit  $dJ$  bezeichnen, und da  $J$  für den Fall, wo der Zustand des Körpers durch seine Temperatur  $T$  und

sein Volumen  $v$  bestimmt wird, als Function dieser beiden Grössen zu betrachten ist, so können wir setzen:

$$dJ = \frac{dJ}{dT} dT + \frac{dJ}{dv} dv.$$

Für die äussere Arbeit haben wir unter der Voraussetzung, dass sie nur in der Ueberwindung eines äussern Druckes besteht, den Ausdruck  $p dv$ . Demnach können wir die obige Gleichung, wenn wir auch das Differential  $dZ$  in seine beiden Theile auflösen, so schreiben:

$$\frac{T}{A} \frac{dZ}{dT} dT + \frac{T}{A} \frac{dZ}{dv} dv = \frac{dJ}{dT} dT + \left( \frac{dJ}{dv} + p \right) dv,$$

woraus folgt:

$$(13) \quad \begin{cases} \frac{T}{A} \frac{dZ}{dT} = \frac{dJ}{dT} \\ \frac{T}{A} \frac{dZ}{dv} = \frac{dJ}{dv} + p. \end{cases}$$

Wenn wir die erste dieser Gleichungen nach  $v$ , und die zweite nach  $T$  differentiiren, so erhalten wir:

$$\begin{aligned} \frac{T}{A} \frac{d^2Z}{dTdv} &= \frac{d^2J}{dTdv} \\ \frac{1}{A} \frac{dZ}{dv} + \frac{T}{A} \frac{d^2Z}{dTdv} &= \frac{d^2J}{dTdv} + \frac{dp}{dT} \end{aligned}$$

Durch Subtraction der ersten dieser Gleichungen von der zweiten kommt:

$$\frac{1}{A} \frac{dZ}{dv} = \frac{dp}{dT}$$

Der Differentialcoefficient von  $Z$  nach  $v$  erfüllt also die in (12) gegebene Bedingung. Zugleich ist durch die erste der Gleichungen (13) auch der Differentialcoefficient nach  $T$  gegeben, und indem wir diese beiden zusammenfassen, erhalten wir die vollständige Differentialgleichung:

$$(14) \quad \frac{1}{A} dZ = \frac{1}{T} \frac{dJ}{dT} dT + \frac{dp}{dT} dv.$$

Diese Gleichung muss integrirt werden, um die Grösse  $\frac{1}{A} Z$  zu erhalten. Dieses Integral ist, wie man leicht sieht, von dem, welches man erhält, wenn man nur das letzte Glied integrirt, im Allgemeinen um eine Function von  $T$  verschieden. Nur, wenn  $\frac{dJ}{dT} = 0$  ist, woraus dann, damit die vorige Gleichung integrabel sei, folgt, dass auch  $\frac{d^2p}{dT^2} = 0$  sein muss, sind beide Integrale ohne Weiteres als gleich zu betrachten, ein Fall, welcher bei den vollkommenen Gasen eintritt.

Ich glaube gerade das als das wesentlich Neue in meiner Gleichung (II) bezeichnen zu können, dass die in ihr vorkommende Grösse  $Z$  durch meine Entwicklung eine bestimmte physikalische Bedeutung gewonnen hat, aus welcher hervorgeht, dass sie durch die augenblicklich stattfindende Anordnung der Bestandtheile des Körpers vollständig bestimmt ist. Nur hierdurch wird es möglich aus jener Gleichung den nachfolgenden wichtigen Schluss zu ziehen.

§. 7. Wir wollen nun untersuchen, in welcher Weise man von der Gleichung (II) zu der in §. 1 angeführten Gleichung (I) gelangen kann, welche nach dem früher von mir aufgestellten Grundsatz für jeden umkehrbaren Kreisprocess gelten muss.

Wenn die auf einander folgenden Zustandsänderungen einen Kreisprocess bilden, so ist die Disgregation des Körpers zu Ende des Vorganges dieselbe, wie zu Anfang, und es muss also sein:

$$(15) \quad \int dZ = 0.$$

Dadurch geht die Gleichung (II) über in:

$$(16) \quad \int \frac{dQ + dH}{T} = 0.$$

Damit diese Gleichung mit der Gleichung (I), nämlich:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

übereinstimme, muss für jeden umkehrbaren Kreisprocess folgende Gleichung gelten:

$$(III) \quad \int \frac{dH}{T} = 0.$$

Diese Gleichung ist es, welche zu der in der Einleitung erwähnten, von den gewöhnlichen Ansichten abweichenden Folgerung führt. Es lässt sich nämlich beweisen, dass es für die Richtigkeit dieser Gleichung hinreichend und nothwendig ist, folgenden Satz anzunehmen.

Die Menge der in einem Körper wirklich vorhandenen Wärme ist nur von seiner Temperatur und nicht von der Anordnung seiner Bestandtheile abhängig.

Dass die Annahme dieses Satzes für die Gleichung (III) hinreichend ist, ist unmittelbar klar, denn, wenn  $H$  eine Function der Temperatur allein ist, so nimmt der Differentialausdruck  $\frac{dH}{T}$  die Form  $f(T)dT$  an, worin  $f(T)$  selbstverständlich eine reelle eindeutige Function ist, und das Integral dieses Ausdruckes muss, wenn der Anfangs- und Endwerth von  $T$  gleich sind, offenbar Null sein.

Die Nothwendigkeit des Satzes lässt sich folgendermaassen beweisen.

Um die Zustandsänderungen auf Aenderungen gewisser Grössen zurückführen zu können, wollen wir annehmen, die Art, wie der Körper seinen Zustand ändert, sei nicht vollkommen willkürlich, sondern sei solchen Bedingungen unterworfen, dass durch die Temperatur und irgend eine zweite von der Temperatur unabhängige Grösse der Zustand des Körpers bestimmt sei. Diese zweite Grösse muss offenbar mit der Anordnung der Bestandtheile zusammenhängen, man kann sich z. B. die Disgregation des Körpers als solche Grösse denken, es kann aber auch irgend eine andere von der Anordnung der Bestandtheile abhängige Grösse sein. Ein häufig vorkommender und oft besprochener Fall ist der, wo das Volumen des Körpers die zweite Grösse ist, welche man unabhängig von der Temperatur ändern kann, und welche mit der Temperatur zusammen den Zustand des Körpers bestimmt. Wir wollen die zweite Grösse allgemein mit  $X$  bezeichnen, so dass  $T$  und  $X$  die beiden Grössen sind, von welchen der Zustand des Körpers abhängt.

Da nun die im Körper vorhandene Wärmemenge  $H$  eine Grösse ist, die jedenfalls durch den augenblicklichen Zustand des Körpers vollständig bestimmt ist, so muss sie in diesem Falle, wo der Zustand des Körpers durch die Grössen  $T$  und  $X$  bestimmt wird, eine Function dieser beiden Grössen sein. Demnach können wir das Differential  $dH$  in folgender Form schreiben:

$$(17) \quad dH = MdT + NdX,$$

worin  $M$  und  $N$  Functionen von  $T$  und  $X$  sind, welche der bekannten Bedingungsgleichung genügen müssen,

welcher die Differentialcoefficienten einer Function von zwei unabhängigen Veränderlichen unterworfen sind, nämlich:

$$(18) \quad \frac{dM}{dX} = \frac{dN}{dT}.$$

Wenn ferner das Integral  $\int \frac{dH}{T}$  jedesmal Null werden soll, so oft die Grössen  $T$  und  $X$  wieder dieselben Werthe wie zu Anfang erreichen, so muss  $\frac{dH}{T}$  ebenfalls das vollständige Differential einer Function von  $T$  und  $X$  sein. Da wir nun in Folge von (17) schreiben können:

$$(19) \quad \frac{dH}{T} = \frac{M}{T} dT + \frac{N}{T} dX,$$

so erhalten wir für die hierin vorkommenden Differentialcoefficienten, ganz der Gleichung (18) entsprechend, die Bedingungsgleichung:

$$(20) \quad \frac{d}{dX} \left( \frac{M}{T} \right) = \frac{d}{dT} \left( \frac{N}{T} \right).$$

Durch Ausführung der Differentiationen geht diese Gleichung über in:

$$(21) \quad \frac{1}{T} \frac{dM}{dX} = \frac{1}{T} \frac{dN}{dT} - \frac{N}{T^2},$$

und wenn man hierauf die Gleichung (18) anwendet, so kommt:

$$(22) \quad N = 0.$$

Die Grösse  $N$  ist nach (17) der Differentialcoefficient von  $H$  nach  $X$ , und wenn dieser Differentialcoefficient allgemein gleich Null ist, so muss  $H$  selbst von  $X$  unabhängig sein; und da wir unter  $X$  jede beliebige von  $T$  unabhängige Grösse, welche mit  $T$  zusammen den Zustand des Körpers bestimmt, verstehen

können, so folgt, dass  $H$  nur eine Function von  $T$  sein kann.

§. 8. Dieser letzte Satz scheint nach den bisher allgemein verbreiteten Vorstellungen mit bekannten Thatsachen im Widerspruche zu stehen.

Ich will als Beispiel zur Erläuterung zunächst einen Fall wählen, welcher sehr bekannt, und in welchem die Abweichung besonders gross ist, nämlich das Wasser in seinen verschiedenen Zuständen. Wir können das Wasser bei derselben Temperatur im tropfbar flüssigen Zustande und im festen Zustande als Eis haben, und der obige Satz behauptet, dass die in ihm enthaltene Wärme in beiden Fällen gleich sei. Dem scheint die Erfahrung zu widersprechen. Die specifische Wärme des Eises ist nur etwa halb so gross, als die des flüssigen Wassers, und hierdurch scheint Veranlassung zu folgendem Schlusse gegeben zu sein. Wenn bei irgend einer Temperatur wirklich eine Gewichtseinheit Eis und eine Gewichtseinheit Wasser gleichviel Wärme enthielten, und man nun beide erwärmte oder abkühlte, so müsste man dazu dem Wasser mehr Wärme mittheilen oder entziehen, als dem Eise, und die Gleichheit der Wärmemengen könnte also bei andern Temperaturen nicht bestehen. Ein ähnlicher Unterschied, wie zwischen dem flüssigen Wasser und dem Eise, findet auch zwischen dem flüssigen Wasser und dem Wasserdampfe statt, indem die specifische Wärme des Dampfes viel geringer ist, als die des Wassers.

Um diesen Unterschied zu erklären, muss ich daran erinnern, dass von der Wärmemenge, welche ein Körper bei der Erwärmung aufnimmt, nur ein Theil zur Vermehrung der wirklich vorhandenen

Wärme dient, indem der übrige Theil zu Arbeit verbraucht wird. Ich glaube nun, dass die Verschiedenheit der specifischen Wärme in den drei Aggregatzuständen des Wassers darauf beruht, dass der zu Arbeit verbrauchte Theil sehr verschieden ist, und zwar im flüssigen Zustande bedeutend grösser, als in den beiden andern Zuständen \*). Wir müssen also hier die beobachtete specifische Wärme von der wahren specifischen Wärme, mit welcher man die Temperaturänderung  $dT$  multipliciren muss, um die entsprechende Vermehrung der wirklich vorhandenen Wärme zu erhalten, unterscheiden, und ich glaube nach dem obigen Satze annehmen zu müssen, dass die wahre specifische Wärme des Wassers in allen drei Aggregatzuständen gleich ist; und dasselbe, was in dieser Beziehung vom Wasser gilt, muss natürlich

---

\*) Ich habe diese Ansicht schon in meiner ersten Abhandlung über die mechanische Wärmetheorie ausgesprochen, indem ich in einer Anmerkung (Pogg. Ann. Bd. 79, S. 376), welche sich auf die Abnahme der Cohäsion des Wassers mit steigender Temperatur bezieht, gesagt habe: „Daraus folgt zugleich, dass von der Wärmemenge, welche das Wasser bei seiner Erwärmung von Aussen empfängt, nur ein Theil als freie Wärme zu betrachten ist, während der andere zur Verringerung der Cohäsion verbraucht wird. Mit dieser Ansicht steht auch der Umstand im Einklange, dass das Wasser eine so viel grössere specifische Wärme hat, als das Eis, und wahrscheinlich auch, als der Dampf.“ Damals waren die Versuche von Regnault über die specifische Wärme der Gase und Dämpfe noch nicht veröffentlicht, und man fand in den Lehrbüchern für die specifische Wärme des Wasserdampfes noch die von de la Roche und Bérard gefundene Zahl 0,847; ich hatte aber schon damals aus den hier besprochenen theoretischen Gründen geschlossen, dass diese Zahl viel zu gross sein müsse, und darauf beziehen sich die letzten Worte jener Bemerkung: „und wahrscheinlich auch, als der Dampf.“



von andern Stoffen in gleicher Weise gelten. Um die wahre spezifische Wärme eines Stoffes experimentell zu bestimmen, müsste man ihn als stark überhitzten Dampf anwenden, und zwar in einem solchen Zustande der Ausdehnung, wo der Dampf schon ohne merklichen Fehler als ein vollkommenes Gas zu betrachten ist, und dann seine spezifische Wärme bei constantem Volumen bestimmen.

Rankine ist in Bezug auf die spezifische Wärme in verschiedenen Aggregatzuständen nicht meiner Ansicht. Er sagt auf S. 307 seines *Manual of the Steam Engine*: „Die wahre spezifische Wärme jeder Substanz ist constant bei allen Dichtigkeiten, so lange die Substanz denselben Zustand, den festen, flüssigen oder gasförmigen, behält; aber der Uebergang zwischen irgend zweien dieser Zustände ist oft mit einer Aenderung der wahren spezifischen Wärme verbunden, die zuweilen bedeutend ist.“ Vom Wasser insbesondere sagt er auf derselben Seite, dass die wahre spezifische Wärme des flüssigen Wassers wahrscheinlich nahe gleich (*equal sensibly*) der scheinbaren spezifischen Wärme sei, während sie nach der oben von mir ausgesprochenen Ansicht weniger als die Hälfte von der scheinbaren spezifischen Wärme beträgt.

Wenn Rankine zugiebt, dass in verschiedenen Aggregatzuständen die wahre spezifische Wärme verschieden sein könne, so sehe ich auch nicht ein, wesshalb man annehmen muss, dass sie innerhalb desselben Aggregatzustandes constant sei. Es kommen innerhalb Eines Aggregatzustandes, z. B. innerhalb des festen, auch Aenderungen in der Anordnung der Moleküle vor, welche zwar weniger bedeutend, aber im Wesentlichen von derselben Art sind, wie

die Aenderungen, welche mit dem Uebergange aus dem einen Aggregatzustande in den andern verbunden sind, und es scheint mir daher eine Willkürlichkeit darin zu liegen, für die kleineren Aenderungen das zu leugnen, was man für grössere Aenderungen zugiebt. Ich kann mich in diesem Punkte mit der Art, wie der geistreiche englische Mathematiker den Gegenstand behandelt, nicht einverstanden erklären, sondern, indem ich mich einfach an den von mir aufgestellten Satz über die wirkende Kraft der Wärme halte, scheint mir nur einer der beiden folgenden Fälle möglich zu sein. Entweder jener Satz ist richtig, dann ist die wahre specifische Wärme eben so gut in verschiedenen Aggregatzuständen, wie in demselben Aggregatzustande gleich; oder jener Satz ist nicht richtig, dann wissen wir über die wahre specifische Wärme überhaupt nichts Bestimmtes, und sie kann eben so gut innerhalb desselben Aggregatzustandes, wie in verschiedenen Aggregatzuständen verschieden sein.

§. 9. Ich glaube sogar die Anwendung jenes Satzes, wenn er richtig ist, noch weiter ausdehnen zu müssen, nämlich auf chemische Verbindungen und Zersetzungen.

Die Trennung chemisch verbundener Stoffe ist auch eine Vermehrung der Disgregation, und die chemische Verbindung vorher getrennter Stoffe eine Verminderung der Disgregation, und man kann diese Prozesse daher einer ähnlichen Betrachtung unterwerfen, wie die Dampfbildung und den Dampf Niederschlag. Dass auch hier die Wärme dahin wirkt, die Disgregation zu vermehren, geht aus manchen bekannten Erscheinungen hervor, indem viele Verbin-

dungen durch Wärme in ihre Bestandtheile zerlegt werden können, wie z. B. Quecksilberoxyd und bei sehr hoher Temperatur auch Wasser. Man könnte vielleicht hiergegen anführen, dass in andern Fällen die Temperaturerhöhung dahin wirkt, die Vereinigung zweier Stoffe zu befördern, wie z. B. Wasserstoff und Sauerstoff bei niederer Temperatur sich nicht verbinden, wohl aber bei höherer. Ich glaube aber, dass hierbei die Wärme nur eine secundäre Wirkung übt, indem sie dazu beiträgt, die Atome in solche Lagen zu einander zu bringen, dass die ihnen inwohnenden Kräfte, mittelst deren sie sich zu vereinigen suchen, in Wirksamkeit treten können. Die Wärme selbst kann meiner Ansicht nach nie vereinigend, sondern immer nur trennend wirken.

Ein anderer Umstand, welcher in diesem Falle die Betrachtung erschwert, ist der, dass bei den bisherigen Schlüssen immer vorausgesetzt war, dass die betreffenden Veränderungen in stetiger und umkehrbarer Weise geschehen können, was bei der Art, wie wir die chemischen Prozesse hervorrufen, gewöhnlich nicht stattfindet. Indessen kommen doch Fälle vor, in denen diese Bedingung erfüllt ist, besonders bei den chemischen Veränderungen, welche durch Mitwirkung electricischer Kräfte veranlasst werden. Durch den galvanischen Strom können wir auf einfache Weise Verbindungen und Zersetzungen eintreten lassen, und dabei bildet die Zelle, in welcher der chemische Process vor sich geht, selbst ein galvanisches Element, dessen electromotorische Kraft entweder dazu beiträgt, den Strom zu verstärken, oder durch andere electromotorische Kräfte überwunden werden muss, so dass im einen Falle Gewinn, im andern Verbrauch von Arbeit stattfindet.

In ähnlicher Weise, glaube ich, würden wir in allen Fällen unter Gewinn oder Verbrauch von Arbeit die Verbindung oder Trennung der Stoffe nach Willkür leiten können, wenn wir die Mittel besäßen, auf die einzelnen Atome beliebig einzuwirken, und sie in jede beliebige Lage zu bringen. Zugleich glaube ich, dass die Wärme, abgesehen von ihren secundären Wirkungen, bei allen chemischen Processen in bestimmter Weise dahin wirkt, die Vereinigung der Atome zu erschweren, und die Trennung derselben zu fördern, und dass die Stärke dieser Wirkung ebenfalls unter dem oben angeführten allgemeinen Gesetze steht.

Wenn das der Fall ist, so muss auch der aus jenem Gesetze abgeleitete Satz hier Anwendung finden, und ein chemisch zusammengesetzter Stoff muss eben so viel Wärme enthalten, als seine Bestandtheile im getrennten Zustande bei derselben Temperatur enthalten würden. Daraus folgt, dass die wahre spezifische Wärme jeder Verbindung sich auf einfache Weise aus den wahren specifischen Wärmen der einfachen Stoffe berechnen lassen muss. Berücksichtigt man dazu die bekannte Beziehung zwischen den specifischen Wärmen der einfachen Stoffe, und ihren Atomgewichten, welche, wie ich glaube, für die wahren specifischen Wärmen nicht bloß angenähert, sondern genau richtig ist, so sieht man, welche enormen Vereinfachungen das aufgestellte Gesetz, wenn es richtig ist, in die Wärmehre bringen kann.

§. 10. Nach diesen Auseinandersetzungen kann ich nun die erweiterte Form des Satzes von der Aequivalenz der Verwandlungen angeben.

In §. 1 habe ich zwei Arten von Verwandlungen

angeführt, erstens die Verwandlung von Arbeit in Wärme und umgekehrt, und zweitens den Wärmeübergang zwischen Körpern von verschiedenen Temperaturen. Zu diesen nehmen wir nun als dritte Art der Verwandlung noch die Veränderung der Disgregation eines Körpers hinzu, und zwar in dem Sinne, dass wir die Zunahme der Disgregation als positive und die Abnahme als negative Verwandlung betrachten.

Wir wollen nun zunächst die erste und letzte Verwandlung unter einander in Beziehung bringen, wobei dieselben Umstände zur Sprache kommen, von denen schon in §. 5 die Rede gewesen ist. Wenn ein Körper seine Disgregation in umkehrbarer Weise ändert, so ist damit eine Verwandlung zwischen Wärme und Arbeit verbunden, und wir können die Aequivalenzwerthe der beiden Arten von Verwandlungen dadurch bestimmen, dass wir die Verwandlungen, welche gleichzeitig stattfinden, unter einander vergleichen.

Nehmen wir erstens an, es finde eine bestimmte Anordnungsänderung bei verschiedenen Temperaturen statt, so ist die Menge der Wärme, welche dabei in Arbeit verwandelt wird, oder aus Arbeit entsteht, verschieden, und zwar ist sie dem obigen Gesetze nach der absoluten Temperatur proportional. Betrachten wir nun die Verwandlungen, welche einer und derselben Anordnungsänderung entsprechen, als äquivalent, so ergibt sich, dass wir zur Bestimmung der Aequivalenzwerthe dieser Verwandlungen die betreffenden Wärmemengen durch die dazugehörigen absoluten Temperaturen dividiren müssen. Die Entstehung der Wärmemenge  $Q$  aus Arbeit muss also, wenn sie bei der Temperatur  $T$  stattfindet, den Aequivalenzwerth

$$\frac{Q}{T} \text{ Const.}$$

haben, und wenn wir hierin die Constante, welche willkürlich angenommen werden kann, gleich der Einheit setzen, so erhalten wir den in §. 1 angeführten Ausdruck.

Nehmen wir zweitens an, bei einer bestimmten Temperatur finden verschiedene Anordnungsänderungen statt, welche mit Disgregationsvermehrung verbunden sind, und setzen wir fest, dass solche Disgregationsvermehrungen, bei denen gleich viel Wärme in Arbeit verwandelt wird, als unter einander äquivalent betrachtet werden sollen, und dass ihr Aequivalenzwerth demjenigen der gleichzeitig stattfindenden Verwandlung aus Wärme in Arbeit absolut genommen gleich, aber dem Vorzeichen nach entgegengesetzt sein soll, so ist damit der Anhalt zur Bestimmung der Aequivalenzwerthe der Disgregationsänderungen gegeben.

Durch Verbindung dieser beiden Regeln können wir auch den Aequivalenzwerth einer Disgregationsänderung, welche bei verschiedenen Temperaturen geschieht, bestimmen, und erhalten dadurch den in §. 5 gegebenen Ausdruck. Sei nämlich  $dL$  ein Element der bei der Disgregationsänderung geleisteten Arbeit, wozu die Wärmemenge  $AdL$  verbraucht ist, und sei der Aequivalenzwerth der Disgregationsänderung durch die Differenz  $Z-Z_0$  bezeichnet, so ist:

$$Z-Z_0 = A \int \frac{dL}{T}$$

Was endlich den oben als zweite Verwandlungsart angeführten Vorgang anbetrifft, nämlich den Wärmeübergang zwischen Körpern von verschiedenen Tem-

peraturen, so kann dieser bei umkehrbaren Zustandsänderungen nur dadurch veranlasst werden, dass bei der einen Temperatur Wärme in Arbeit und bei der andern wieder Arbeit in Wärme verwandelt wird, und er ist daher schon unter die Verwandlungen der ersten Art begriffen. Ueberhaupt kann man bei der Aufstellung der mathematischen Formeln, wie ich schon in meiner frühern Abhandlung erwähnt habe, eine Verwandlung der zweiten Art immer als eine Verbindung zweier Verwandlungen der ersten Art ansehen.

Wir wollen nun zur Gleichung (II) zurückkehren, nämlich:

$$\int \frac{dQ + dH}{T} + \int dZ = 0.$$

Hierin ist  $dH$  die Vermehrung der im Körper vorhandenen Wärmemenge während einer unendlich kleinen Zustandsänderung, und  $dQ$  die gleichzeitig nach Aussen abgegebene Wärme. Die Summe  $dQ + dH$  ist also die Wärmemenge, welche, wenn sie positiv ist, aus Arbeit neu entstanden, und wenn sie negativ ist, in Arbeit verwandelt sein muss. Demnach ist das erste Integral in der vorigen Gleichung der Aequivalenzwerth aller vorgekommenen Verwandlungen der ersten Art, und das zweite Integral stellt die Verwandlungen der dritten Art dar, und die Summe dieser sämtlichen Verwandlungen muss, wie die Gleichung aussagt, gleich Null sein.

Hiernach kann man den Satz, soweit er die umkehrbaren Zustandsänderungen anbetrifft, folgendermaassen aussprechen:

Wenn man für die bei der absoluten Temperatur  $T$  stattfindende Entstehung der Wärmemenge  $Q$  aus Arbeit den

Aequivalenzwerth  $\frac{Q}{T}$  annimmt, so lässt sich als zweite dazugehörige Verwandlung eine Grösse einführen, welche sich auf die Anordnungsänderung des Körpers bezieht, und durch den Anfangs- und Endzustand des Körpers vollständig bestimmt ist, und welche die Bedingung erfüllt, dass bei jeder umkehrbaren Zustandsänderung die algebraische Summe der Verwandlungen gleich Null ist.

§ 11. Wir müssen nun untersuchen, wie sich der vorige Satz ändert, wenn wir die Bedingung, dass alle Zustandsänderungen des Körpers in umkehrbarer Weise vor sich gehen, fallen lassen.

Aus dem, was in §. 4 über die nicht umkehrbaren Zustandsänderungen gesagt ist, können wir leicht für alle drei Verwandlungsarten folgendes gemeinsame Verhalten erkennen. Es kann nie eine negative Verwandlung stattfinden, ohne dass gleichzeitig eine positive stattfindet, deren Aequivalenzwerth mindestens eben so gross ist; dagegen brauchen die positiven Verwandlungen nicht nothwendig mit eben so grossen negativen verbunden zu sein, sondern können in Begleitung von kleineren negativen Verwandlungen, oder auch ganz ohne solche vorkommen.

Wenn Wärme in Arbeit verwandelt werden soll, was eine negative Verwandlung ist, so muss dazu eine positive Disgregationsänderung stattfinden, welche nicht unter jener bestimmten Grösse, die wir als die gleichwerthige betrachten, sein kann. Bei der positiven Verwandlung von Arbeit in Wärme dagegen



verhält es sich anders. Wenn die Kraft der Wärme durch Gegenkräfte überwunden, und dadurch eine negative Disgregationsänderung hervorgebracht wird, so wissen wir, dass dabei die überwindenden Kräfte grösser sein können, als sie für den Zweck zu sein brauchten. Durch den Kraftüberschuss können dann die betreffenden Massentheile in Bewegungen von beträchtlichen Geschwindigkeiten gerathen, und diese Bewegungen können sich nachher in solche Molekularbewegungen, die wir Wärme nennen, umsetzen, so dass im Ganzen mehr Arbeit in Wärme verwandelt wird, als der negativen Disgregationsänderung entspricht. Bei manchen Vorgängen, besonders bei der Reibung, kann die Verwandlung von Arbeit in Wärme auch ganz ohne gleichzeitige negative Verwandlung geschehen.

Wie die dritte Verwandlungsart, nämlich die Disgregationsänderung, sich in dieser Beziehung verhält, ist im Vorigen schon mit ausgedrückt. Die positive Disgregationsänderung kann wohl grösser, aber nicht kleiner sein, als die mit ihr verbundene Verwandlung von Wärme in Arbeit, und die negative Disgregationsänderung kann wohl kleiner, aber nicht grösser sein, als die Verwandlung von Arbeit in Wärme.

Was endlich die zweite Verwandlungsart, den Wärmeübergang zwischen Körpern von verschiedenen Temperaturen, betrifft, so habe ich geglaubt, es als einen Grundsatz hinstellen zu können, welcher nach allem, was wir von der Wärme wissen, als selbstverständlich zu betrachten ist, dass der als negative Verwandlung geltende Uebergang von niederer zu höherer Temperatur nicht von selbst, d. h. ohne gleichzeitig stattfindende positive Verwandlung, ge-

schehen kann. Dagegen kann der umgekehrte Wärmeübergang von höherer zu niedriger Temperatur sehr gut ohne gleichzeitige negative Verwandlung geschehen.

Unter Berücksichtigung dieser Umstände wollen wir nun die Entwicklung, durch welche wir in §. 5 zur Gleichung (II) gelangt sind, noch einmal betrachten. In der in demselben §. vorkommenden Gleichung (2) ist ausgedrückt, wie sich eine unendlich kleine Disgregationsänderung zu der dabei von der Wärme gethanen Arbeit verhalten muss, unter der Bedingung, dass die Aenderung in umkehrbarer Weise geschieht. Wenn diese letztere Bedingung nicht erfüllt zu sein braucht, so kann die Disgregationsänderung für den Fall, dass sie positiv ist, grösser sein, als der aus der Arbeit berechnete Werth, und für den Fall, dass sie negativ ist, kann sie, absolut genommen, kleiner sein, als jener Werth, was algebraisch auch wieder als grösser zu bezeichnen ist. Wir müssen also statt der Gleichung (2) schreiben:

$$(2_a) \quad dZ \geq \frac{AdL}{T}$$

Dieses haben wir auf die Gleichung (1) anzuwenden, wodurch wir statt der Gleichung (5) erhalten:

$$(5_a) \quad \frac{dQ + dH}{T} + dZ \geq 0$$

Es fragt sich nun noch, welchen Einfluss es auf die Formeln hat, wenn innerhalb des betrachteten Körpers directe Wärmeübergänge zwischen Theilen von verschiedenen Temperaturen stattfinden.

Für den Fall, dass der Körper nicht durchweg gleiche Temperatur hat, muss man den in (5<sub>a</sub>) vorkommenden Differentialausdruck nicht auf den ganzen

Körper, sondern nur auf einen Theil, dessen Temperatur als gleich zu betrachten ist, beziehen, wobei man, wenn die Temperatur im Körper sich stetig ändert, die Anzahl der Theile sogar als unendlich gross annehmen muss. Bei der Integration kann man die für die einzelnen Theile geltenden Ausdrücke wieder zu einem für den ganzen Körper geltenden Ausdrucke vereinigen, indem man das Integral nicht bloss auf die Veränderungen eines Theiles, sondern auf die Veränderungen aller Theile ausdehnt. Bei der Bildung dieses Integrales ist nun der zwischen den Theilen stattfindende Wärmeübergang zu berücksichtigen.

Dabei ist zu bemerken, dass  $dQ$  ein Element derjenigen Wärme ist, welche der betrachtete Körper an einen fremden Körper, welcher uns nur als Wärmereservoir dient, abgibt, oder von ihm aufnimmt, und dass dieses Element demnach hier, wo es sich um die Wärme handelt, welche zwischen den Theilen des Körpers selbst übergeht, nicht in Betracht kommt. Dieser Wärmeübergang drückt sich mathematisch dadurch aus, dass die Wärmemenge  $H$  in dem einen Theile abnimmt, und im andern um ebensoviel zunimmt, und wir haben also in dem Differentialausdrucke (5.) unser Augenmerk nur auf das Glied  $\frac{dH}{T}$  zu richten.

Denken wir uns nun, dass die unendlich kleine Wärmemenge  $dH$  einen Theil des Körpers mit der Temperatur  $T_1$  verlasse, und in einen andern mit der Temperatur  $T_2$  übergehe, so entstehen daraus die folgenden beiden in dem Integrale enthaltenen unendlich kleinen Glieder:

$$-\frac{dH}{T_1} \quad \text{und} \quad +\frac{dH}{T_2}$$

und weil  $T_1 > T_2$  sein muss, so folgt, dass das positive Glied jedenfalls grösser ist, als das negative, und dass somit die algebraische Summe beider Glieder positiv ist. Dasselbe gilt von jedem andern übergehenden Wärmeelemente ebenfalls, und die Veränderung, welche das Integral des ganzen in (5<sub>a</sub>) vorkommenden Differentialausdruckes durch diese Wärmeübergänge erleidet, kann daher nur darin bestehen, dass zu dem Werthe, welchen man ohne dieselben erhalten würde, noch eine positive Grösse hinzukommt. Da nun, wie aus (5<sub>a</sub>) hervorgeht, schon jener erstere Werth, welchen man ohne Berücksichtigung der directen Wärmeübergänge erhalten würde, nicht kleiner als Null sein kann, so kann dieses bei dem um eine positive Grösse vermehrten Werthe um so weniger der Fall sein.

Wir können also unter Berücksichtigung aller bei nicht umkehrbaren Veränderungen vorkommenden Umstände statt der Gleichung (II) allgemein schreiben:

$$(II_a) \quad \int \frac{dQ + dH}{T} + \int dZ \geq 0.$$

Der Satz, welcher im §. 1 nur für Kreisprocesse ausgesprochen und durch die Beziehung (1<sub>a</sub>) dargestellt wurde, hat jetzt also eine allgemeinere Form gewonnen, und lässt sich folgendermaassen aussprechen:

Die algebraische Summe aller bei irgend einer Zustandsänderung vorkommenden Verwandlungen kann nur positiv oder als Grenzfall Null sein.

Ich habe in meiner frühern Abhandlung von zwei dem Vorzeichen nach entgegengesetzten Verwandlungen, welche sich in der algebraischen Summe gegenseitig aufheben, den Ausdruck gebraucht, dass sie sich com-

pensiren. Hiernach kann man den vorigen Satz noch kürzer so aussprechen:

Uncompensirte Verwandlungen können nur positiv sein.

§ 12. Schliesslich wollen wir noch das oben mehrfach in Anwendung gekommene Integral

$$\int \frac{dH}{T}$$

etwas näher betrachten. Wir wollen dieses Integral, wenn es von irgend einem gegebenen Anfangszustande bis zu dem gerade stattfindenden Zustande des Körpers genommen ist, den Verwandlungswert der von dem gegebenen Anfangszustande an gerechneten Körperwärme nennen. Wenn nämlich auf irgend eine Weise Arbeit in Wärme oder Wärme in Arbeit verwandelt, und dadurch die im Körper vorhandene Wärmemenge geändert ist, so giebt die Zu- oder Abnahme jenes Integrals den Aequivalenzwerth der geschehenen Verwandlungen an. Wenn ferner innerhalb eines Körpers oder eines Systemes von Körpern Wärmeübergänge zwischen Theilen von verschiedenen Temperaturen stattfinden, so wird der Aequivalenzwerth dieser Wärmeübergänge ebenfalls durch die Zu- oder Abnahme jenes Integrals, wenn man dasselbe auf das ganze in Betracht kommende Körpersystem ausdehnt, dargestellt.

Um die angedeutete Integration wirklich ausführen zu können, müssen wir die Beziehung zwischen der Wärmemenge  $H$  und der Temperatur  $T$  kennen. Nennen wir die Masse eines Körpers  $m$  und seine wahre spezifische Wärme  $c$ , so ist, wenn er seine Temperatur durchweg um  $dT$  ändert, zu setzen:

$$(23) \quad dH = mcdT.$$

Die wahre specifische Wärme eines Körpers ist dem Obigen nach von der Anordnung seiner Bestandtheile unabhängig, und da es einen Zustand giebt, nämlich den vollkommenen Gaszustand, für welchen es theils aus den vorhandenen experimentellen Daten, theils aus theoretischen Gründen als unzweifelhaft zu betrachten ist, dass die wahre specifische Wärme von der Temperatur unabhängig ist, so kann man dasselbe auch für die andern Aggregatzustände schliessen, und kann die wahre specifische Wärme allgemein als constant ansehen. Daraus folgt, dass die im Körper vorhandene Wärme einfach seiner absoluten Temperatur proportional ist, indem man setzen kann:

$$(24) \quad H = mcT.$$

Für den Fall, dass der Körper nicht homogen ist, sondern aus Theilen von verschiedenem Stoffe besteht, die aber alle dieselbe Temperatur  $T$  haben, kann man die vorige Gleichung auch noch anwenden, wenn man darin für  $c$  den betreffenden Mittelwerth setzt. Wenn dagegen die Temperatur in verschiedenen Theilen verschieden ist, so muss man die vorige Gleichung zunächst auf die einzelnen Theile anwenden, und dann summiren. Nehmen wir der Allgemeinheit wegen an, dass die Temperatur sich stetig ändert, so dass man den Körper in unendlich viele Theile theilen muss, so lautet die Gleichung:

$$(25) \quad H = \int cTdm.$$

Wendet man diese Ausdrücke auf das obige Integral, welches den Verwandlungswerth der Körperwärme darstellt, an, und bezeichnet die Anfangstemperatur mit  $T_0$ , so erhält man für den einfacheren Fall, wo die Temperatur durchweg gleich ist:

$$(26) \quad \int \frac{dH}{T} = mc \int_{T_0}^T \frac{dT}{T} = mc \log \frac{T}{T_0}$$

und als allgemeinen für alle Fälle passenden Ausdruck erhält man:

$$(27) \quad \int \frac{dH}{T} = \int c \log \frac{T}{T_0} \cdot dm.$$

Wenn ein Körper seine Disgregation ändert, ohne dass ihm von Aussen Wärme zugeführt oder entzogen wird, so muss durch den Wärmeverbrauch oder die Wärmeerzeugung, welche mit der Disgregationsänderung verbunden ist, die in ihm enthaltene Wärmemenge sich ändern, was ein Sinken oder Steigen seiner Temperatur zur Folge haben muss, und man kann sich daher die Frage stellen, wie gross die Disgregationsänderung sein muss, um eine gewisse Temperaturänderung hervorzubringen, vorausgesetzt, dass alle Zustandsänderungen in umkehrbarer Weise stattfinden. Man hat in diesem Falle die Gleichung (II) anzuwenden, und darin  $dQ = 0$  zu setzen, wodurch sie übergeht in:

$$(28) \quad \int \frac{dH}{T} + \int dZ = 0.$$

Sei der Einfachheit wegen angenommen, dass der ganze Körper seine Temperatur gleichmässig ändere, so dass  $T$  stets für alle Theile denselben Werth hat, dann kann man zur Bestimmung des ersten der beiden Integrale die Gleichung (26) anwenden, und erhält dadurch für die gesuchte Disgregationsänderung die Gleichung:

$$(29) \quad Z - Z_0 = mc \log \frac{T_0}{T}.$$

Wollte man einen Körper bis zum absoluten Nullpunkte der Temperatur abkühlen, so würde die entsprechende Disgregationsänderung, wie die vorstehende Formel zeigt, in welcher man für diesen Fall  $T=0$  setzen muss, unendlich gross werden. Hierin liegt ein principieller Beweis, dass man nie durch irgendwelche Zustandsänderungen eines Körpers eine solche Kälte hervorbringen kann, um bis zum absoluten Nullpunkte zu gelangen.

### N o t i z e n.

#### Ueber die Witterung in den Jahren 1856—1861.

Die Aufzeichnungen über die Witterung wurden auch während dem Jahre 1861 in derselben Weise fortgesetzt, wie es in den frühern Jahren geschehen war (s. Vierteljahrsschrift 1860, pag. 88—91, — 1861, pag. 106—108). Es erhielt wieder jeder Tag eine der Nummern 1, 2, 3, 4, und zwar

- 1 wenn er ganz schön war;
- 2 wenn der Himmel zum Theil oder ganz bewölkt war, aber doch kein Niederschlag erfolgte;
- 3 wenn zeitweise Niederschläge vorkamen;
- 4 wenn er als eigentlicher Regen- oder Schnee-Tag taxirt werden musste.

Die nachstehende Tafel enthält für jeden Tag des Jahres zwei Zahlen: Die erste ist die Summe der Nummern, welche dieser Tag in den Jahren 1856 bis 1860 erhielt, wobei bemerkt werden mag, dass das bei Februar 29 beigesetzte \* daran erinnern soll, es rühre die Zahl 3 bloss von den zwei Schaltjahren 1856 und 1860 her; die zweite ist die dem betreffenden Tage im Jahr 1861 zugefallene Nummer. — Ueberdiess ist jedem Monat die aus sämmtlichen 6 Jahren folgende mittlere Nummer bei-