1854. ANNALEN №. 12.
DER PHYSIK UND CHEMIE.
BAND XCIII.

I. *Ueber eine veränderte Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie; von R. Clausius.*

In meiner Abhandlung »über die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen«[1]) habe ich gezeigt, dafs der Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit und der Carnot'sche Satz sich nicht als einander ausschliefsend gegenüber stehen, sondern dafs sie durch eine geringe Aenderung des letzteren, welche den Hauptheil seines Inhaltes nicht berührt, mit einander in Einklang gebracht werden können. Mit Ausnahme dieser dem Principe nach nothwendigen Aenderung liefs ich den Carnot'schen Satz in seiner ursprünglichen Form, indem es mir damals hauptsächlich darauf ankam, durch Anwendung beider Sätze auf specielle Fälle zu Schlüssen zu gelangen, welche, je nachdem sie sich auf schon bekannte oder noch unbekannte Eigenschaften der Körper bezogen, geeignet waren, entweder als Beweise für die Zuverlässigkeit der Sätze oder als Beispiele für ihre Fruchtbarkeit zu dienen.

Diese Form ist aber, wenn sie auch zur Ableitung der auf dem Satze beruhenden Gleichungen genügt, doch in sofern unvollkommen, als sie das eigentliche Wesen des Satzes und seinen Zusammenhang mit dem ersten Hauptsatze nicht deutlich genug erkennen läfst, und ich glaube daher, dafs es nicht ohne Interesse seyn wird, wenn ich im Folgenden eine andere Form mittheile, welche, wie es

1) Diese Ann. Bd. 79, S. 368.

mir scheint, jener Anforderung besser entspricht, und zugleich für die Anwendung aufserordentlich bequem ist.

Bevor ich zu dieser Untersuchung des zweiten Satzes schreite, sei es mir gestattet, so viel, wie zur Uebersicht des Ganzen nöthig ist, über den ersten Satz vorauf zu schicken. Ich könnte dieses zwar aus meiner eigenen früheren Abhandlung und aus den Abhandlungen anderer Autoren als bekannt voraussetzen, indessen würde das Nachschlagen derselben unbequem seyn, und aufserdem glaube ich, dafs die Auseinandersetzung, welche ich hier geben will, vor meiner früheren den Vorzug verdient, indem sie zugleich allgemeiner und kürzer ist.

Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit.

Wenn durch die Wärme eine bewegende Kraft entsteht, welche einer andern Kraft entgegenwirkt, so wird bei jeder nach der einen oder anderen Richtung eintretenden Bewegung gleichzeitig von der einen Kraft eine positive und von der andern eine negative Arbeit gethan. Da nun diese Arbeit in der Rechnung nur einfach berücksichtigt wird, so hat man es in seiner Willkür, welche der beiden Kräfte man zur Bestimmung ihres Vorzeichens als die maafsgebende wählen will. In den Untersuchungen, welche sich speciell auf die bewegende Kraft der Wärme beziehen, pflegt man nach dieser auch das Vorzeichen der Arbeit zu bestimmen, indem man die durch die Wärme bewirkte Ueberwindung irgend einer anderen Kraft als Arbeit der Wärme positiv, und die von einer anderen Kraft gethane Arbeit negativ rechnet. Bei dieser Bestimmungsweise kann man den Satz von der Aequivalenz von Wärme und Arbeit, welcher nur einen speciellen Fall der allgemeinen Beziehung zwischen lebendiger Kraft und mechanischer Arbeit bildet, kurz so aussprechen:

Es läfst sich Arbeit in Wärme und umgekehrt Wärme in Arbeit verwandeln, wobei stets die Gröfse der einen der der anderen proportional ist.

Die Kräfte, welche hier in Betracht kommen, lassen sich in zwei Classen theilen, diejenigen, welche die Atome eines Körpers unter einander ausüben, und welche daher in der Natur des Körpers selbst begründet sind, und die, welche von fremden Einflüssen, unter denen der Körper steht, herrühren. Nach diesen beiden Classen von Kräften, welche zu überwinden sind, habe ich die von der Wärme gethane Arbeit in die *innere* und *äufsere* Arbeit getheilt, welche beide unter wesentlich verschiedenen Gesetzen stehen.

Was zunächst die *innere* Arbeit anbetrifft, so ist leicht zu übersehen, dafs, wenn ein Körper, von irgend einem Anfangszustande ausgehend, eine Reihe von Veränderungen durchmacht, und schliefslich wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurückkehrt, dann die dabei vorkommenden inneren Arbeitsgröfsen sich gerade gegenseitig aufheben müssen. Bliebe nämlich noch eine gewisse positive oder negative innere Arbeit übrig, so müfste durch diese eine entgegengesetzte äufsere Arbeit oder eine Aenderung der vorhandenen Wärmequantität bewirkt seyn, und da man denselben Procefs beliebig oft wiederholen könnte, so würde man dadurch je nach dem Vorzeichen im einen Falle fortwährend Arbeit oder Wärme aus Nichts schaffen, und im anderen Falle fortwährend Arbeit oder Wärme verlieren, ohne ein Aequivalent dafür zu erhalten, was wohl beides allgemein als unmöglich anerkannt werden wird. Wenn somit bei jeder Rückkehr des Körpers in seinen Anfangszustand die innere Arbeit Null wird, so folgt daraus weiter, dafs bei einer beliebigen Zustandsänderung des Körpers, die innere Arbeit durch den Anfangs- und Endzustand vollkommen bestimmt ist, ohne dafs man den Weg, auf welchem er aus dem einen in den andern gelangte, zu kennen braucht. Denkt man sich nämlich den Körper nach einander auf verschiedenen Wegen von dem einen zum anderen Zustande hin-, und immer auf einem und demselben Wege wieder zu dem ersten Zustande zurückgeführt, so müssen die auf den verschiedenen Hinwegen gethanen inneren Arbeitsgröfsen sich alle mit derselben auf dem Rückwege gethanen aufheben, und also auch unter einander gleich seyn.

Mit der *äufseren* Arbeit verhält es sich anders. Diese kann bei demselben Anfangs- und Endzustande ebenso verschieden seyn, wie die äufseren Einflüsse, unter denen der Körper während der Zustandsänderungen stehen kann.

Betrachten wir nun die bei einer Zustandsänderung gethane innere und äufsere Arbeit zusammen, so können sich beide, wenn sie von entgegengesetzten Vorzeichen sind, theilweise gegenseitig aufheben, und dem Reste mufs dann die gleichzeitig eintretende Aenderung der Wärmequantität aequivalent seyn. Für die Rechnung aber kommt es auf dasselbe hinaus, wenn man für jede von beiden einzeln eine aequivalente Wärmeänderung annimmt. Sey daher Q die ganze Wärmemenge, welche man einem Körper, während er auf einem bestimmten Wege aus einem Zustande in einen andern übergeht, mittheilen mufs, (wobei eine entzogene Wärmemenge als mitgetheilte negative Wärmemenge gerechnet wird), so zerlegen wir diese in drei Theile, von denen der erste die Vermehrung der wirklich in dem Körper vorhandenen Wärme, der zweite die zu innerer und der dritte die zu äufserer Arbeit verbrauchte Wärme begreift. Von dem ersten Theile gilt dasselbe, was schon vom zweiten gesagt ist, dafs er von der Art, wie die Veränderung stattgefunden hat, unabhängig ist, und wir können daher beide Theile zusammen durch eine Function U darstellen, von der wir, auch wenn wir sie sonst noch nicht näher kennen, wenigstens soviel im Voraus wissen, dafs sie durch den Anfangs- und Endzustand des Körpers vollkommen bestimmt ist. Der dritte Theil dagegen, das Aequivalent der äufseren Arbeit, kann, wie diese selbst, erst dann bestimmt werden, wenn der ganze Weg der Veränderungen gegeben ist. Nennen wir die äufsere Arbeit W, und das Wärmeaequivalent für die Einheit der Arbeit A, so ist der Werth des dritten Theiles $A.W$, und wir erhalten daher als Ausdruck des ersten Hauptsatzes folgende Gleichung:

$$\text{(I)} \quad Q = U + A.W.$$

Für eine solche Reihe von Veränderungen, durch welche der Körper schliefslich wieder in seinen Anfangszustand zurückgelangt, und welche wir im Folgenden kurz unter dem Namen eines *Kreisprocesses* zusammenfassen wollen, ist $U=0$, und die vorige Gleichung geht daher über in:

$$(1)\quad Q=A\,.\,W.$$

Um die Gleichung (I) in speciellere Formen zu bringen, in welchen sie bestimmte Eigenschaften der Körper ausdrückt, müssen wir über die fremden Einflüsse, unter denen der Körper steht, specielle Annahmen machen. Wir wollen als eine solche Annahme die wählen, dafs die einzige wirksame fremde Kraft, oder wenigstens die einzige, welche bei der Bestimmung der Arbeit Berücksichtigung verdient, ein äufserer Druck sey, und dafs dieser, wie es bei flüssigen und luftförmigen Körpern, wenn keine anderen fremden Kräfte mitwirken, immer der Fall ist, und bei festen Körpern wenigstens der Fall seyn kann, an allen Punkten der Oberfläche gleich stark, und überall normal gegen die Oberfläche gerichtet ist. Unter dieser Bedingung braucht man nämlich zur Bestimmung der äufseren Arbeit nicht die Gestaltveränderungen des Körpers, und seine Ausdehnung oder Zusammenziehung nach einzelnen verschiedenen Richtungen, sondern nur seine Volumenveränderung im Ganzen zu betrachten. Ferner wollen wir noch annehmen, dafs der Druck sich immer nur ganz allmälig ändert, so dafs er in jedem Augenblicke von der ihm entgegenwirkenden Ausdehnungskraft des Körpers nur so wenig verschieden ist, dafs beide in der Rechnung als gleich zu setzen sind. Dann bildet der Druck eine Eigenschaft des Körpers selbst, welche aus seinen übrigen gleichzeitigen Eigenschaften bestimmt werden kann.

Wir können im Allgemeinen unter den angegebenen Umständen den Druck, sowie überhaupt den Zustand des Körpers, soweit er hier in Betracht kommt, als bestimmt ansehen, wenn seine Temperatur t und sein Volumen v gegeben sind. Diese beiden Gröfsen wollen wir daher als die unabhängigen Veränderlichen wählen, und uns den

Druck p und ebenso die in der Gleichung (I) vorkommende Gröfse U als Functionen von ihnen dargestellt denken. Wenn nun t und v um dt und dv wachsen, so läfst sich die dabei geschehende äufsere Arbeit leicht angeben. Wächst die Temperatur ohne Volumveränderung, so hat dieses keine äufsere Arbeit zur Folge; wächst dagegen das Volumen um dv, so wird dabei, wenn wir Glieder von höherer als erster Ordnung in Bezug auf die Differentiale vernachlässigen, die Arbeit pdv gethan. Die während des gleichzeitigen Wachsens von t und v gethane Arbeit ist daher ebenfalls

$$dW = pdv,$$

und wenn man dieses auf die Gleichung (I) anwendet, so erhält man:

$$(2) \quad dQ = dU + A\,.\,pdv.$$

Diese Gleichung kann wegen des Gliedes $A\,.\,pdv$ erst dann integrirt werden, wenn eine Relation zwischen t und v gegeben wird, mittelst deren sich t als Function von v, und somit auch p als Function von v allein darstellen läfst, und diese Relation ist es dann, welche, wie es oben gefordert wurde, den Weg der Veränderungen angiebt.

Aus dieser Gleichung läfst sich noch die unbekannte Function U eliminiren. Schreibt man sie nämlich in folgender Form:

$$\frac{dQ}{dt}dt + \frac{dQ}{dv}dv = \frac{dU}{dt}dt + \left(\frac{dU}{dv} + A.p\right)dv,$$

so sieht man leicht, dafs sie sich in folgende zwei Gleichungen zerlegen läfst:

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dU}{dt}$$

$$\frac{dQ}{dv} = \frac{dU}{dv} + A\,.\,p.$$

Von diesen beiden Gleichungen soll die erstere nach v und die letztere nach t differentiirt werden. Dabei gilt für U der bekannte Satz, dafs, wenn eine Function von zwei unabhängigen Veränderlichen nacheinander nach beiden differentiirt wird, die Reihenfolge, in welcher dieses geschieht, gleichgültig ist. Auf die Gröfse Q dagegen findet dieser Satz keine Anwendung, und bei ihr mufs daher eine solche Bezeichnungsart gewählt werden, dafs sich daraus die Reihenfolge der Differentiationen erkennen läfst, wie es in den folgenden Gleichungen geschehen ist:

$$\frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dt}\right) = \frac{d^2 U}{dt\,dv}$$

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{dQ}{dv}\right) = \frac{d^2 U}{dt\,dv} + A \cdot \frac{dp}{dt}.$$

Durch Subtraction dieser beiden Gleichungen von einander erhält man die gesuchte von U befreite Gleichung:

$$(3) \quad \frac{d}{dt}\left(\frac{dQ}{dv}\right) - \frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dt}\right) = A \cdot \frac{dp}{dt}.$$

Die Gleichungen (2) und (3) kann man nun noch weiter specialisiren, indem man sie auf bestimmte Körperclassen anwendet. Für zwei der wichtigsten Fälle, nämlich für die permanenten Gase und die Dämpfe im Maximum der Dichtigkeit habe ich diese speciellere Anwendung in meiner früheren Abhandlung ausgeführt, und ich will daher hier nicht weiter darauf eingehen, sondern wende mich jetzt zum zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie.

Satz von der Aequivalenz der Verwandlungen.

Der Carnot'sche Satz, nachdem er mit dem ersten Hauptsatze in Einklang gebracht ist, drückt eine Beziehung zwischen zwei Arten von Verwandlungen aus, nämlich der Verwandlung von Wärme in Arbeit und dem Uebergange von Wärme aus einem wärmeren in einen kälteren Körper, welchen wir als eine Verwandlung von Wärme von höherer Temperatur in solche von niederer Temperatur bezeichnen können. Er läfst sich in seiner bisherigen Form etwa folgendermafsen aussprechen. *In allen Fällen, wo eine Wärmemenge in Arbeit verwandelt wird, und der diese Verwandlung vermittelnde Körper sich schliefslich wieder in seinem Anfangszustande befindet, mufs zugleich eine andere Wärmemenge aus einem wärmeren in einen kälteren Körper über-*

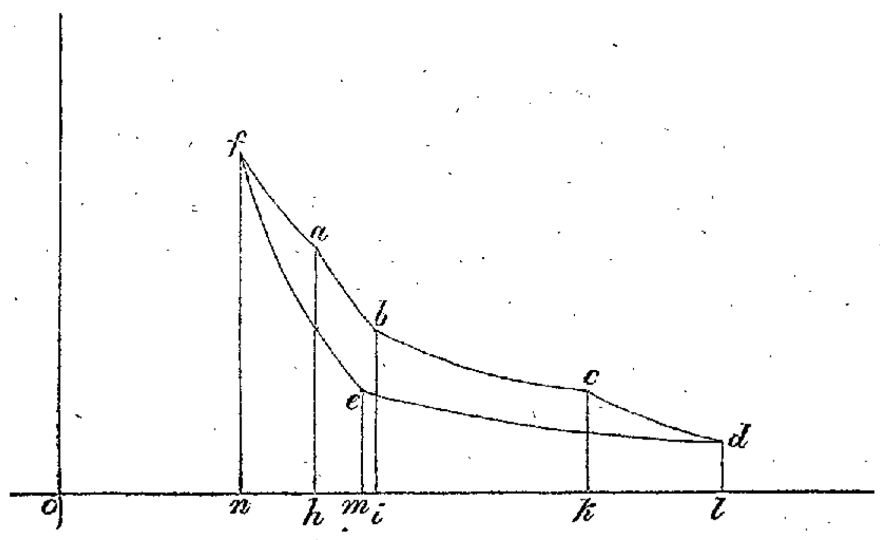
gehen, und die Gröfse der letzteren Wärmemenge im Verhältnifs zur ersteren ist nur von den Temperaturen der beiden Körper, zwischen welchen sie übergeht, und nicht von der Art des vermittelnden Körpers abhängig.

Bei der Ableitung dieses Satzes ist aber ein zu einfacher Procefs zu Grunde gelegt, bei dem nur zwei Körper vorkommen, welche Wärme verlieren oder empfangen, und es ist daher in ihm stillschweigend vorausgesetzt, dafs die in Arbeit verwandelte Wärme aus einem derselben beiden Körper herstamme, zwischen denen auch der Wärmeübergang stattfindet. Indem auf diese Weise über die Temperatur der in Arbeit verwandelten Wärme im Voraus eine bestimmte Annahme gemacht ist, so ist dadurch der Einflufs, welchen eine Aenderung dieser Temperatur auf das Verhältnifs der beiden Wärmemengen ausübt, verdeckt, und der Satz ist also in der obigen Form unvollständig.

Die Bestimmung dieses Einflusses läfst sich zwar ohne bedeutende Schwierigkeit dadurch erreichen, dafs man den Satz in jener beschränkten Form mit dem ersten Hauptsatze in Verbindung bringt, und man könnte daher durch Hinzufügung des so gewonnenen Resultates den Satz nachträglich vervollständigen; indessen würde das Ganze durch diesen Umweg an Klarheit und Uebersichtlichkeit verlieren, und ich halte es daher für zweckmäfsiger, die allgemeinere Form des Satzes unmittelbar aus demselben Grundsatze abzuleiten, welchen ich schon in meiner früheren Abhandlung zum Beweise des veränderten Carnot'schen Satzes angewandt habe.

Dieser Grundsatz, auf welchem die ganze folgende Entwickelung beruht, lautet: *es kann nie Wärme aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen, wenn nicht gleichzeitig eine andere damit zusammenhängende Aenderung eintritt.* Er wird durch Alles, was wir über den Wärmeaustausch zwischen Körpern von verschiedener Temperatur wissen, bestätigt, indem die Wärme überall das Bestreben zeigt, bestehende Temperaturdifferenzen auszugleichen, und daher umgekehrt aus den wärmeren Körpern in die kälteren überzugehen, und man wird ihn daher wohl ohne Weiteres als richtig zugeben.

Wir wollen wieder für die erste Auseinandersetzung den bekannten von **Carnot** ersonnenen und von **Clapeyron** graphisch dargestellten Procefs benutzen, nur mit dem Unterschiede, dafs wir aufser den zwei Körpern, zwischen denen der Wärmeübergang stattfindet, noch einen dritten von beliebiger Temperatur annehmen, welcher die in Arbeit verwandelte Wärme hergiebt. Da es sich zunächst nur um ein Beispiel handelt, so wollen wir als veränderlichen Körper einen solchen wählen, dessen Veränderungen nach möglichst einfachen Gesetzen geschehen, was besonders bei permanenten Gasen der Fall ist. Es sey daher eine Quantität eines permanenten Gases mit der Temperatur t und dem Volumen v gegeben. Das Volumen sey in der nebenstehenden Figur durch die Ab-



scisse oh, und der diesem Volumen und der Temperatur t entsprechende Druck, welchen das Gas ausübt, durch die Ordinate ha dargestellt. Mit diesem Gase werden der Reihe nach folgende Veränderungen vorgenommen.

1) Man bringt das Gas von der Temperatur t auf eine andere Temperatur t_1, die beispielsweise niedriger als t seyn mag, und zwar dadurch, dafs man es in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle, so dafs es weder Wärme aufnehmen noch abgeben kann, sich ausdehnen läfst. Die Abnahme des Druckes, welche durch die gleichzeitige Volumenzunahme und Temperaturabnahme bedingt wird, sey

durch die Curve ab dargestellt, so dafs, wenn die Temperatur des Gases bis t_1 gesunken ist, sein Volumen und sein Druck in oi und ib übergegangen sind.

2) Man setzt das Gas mit einem Körper K_1 von der Temperatur t_1 in Verbindung, und läfst es dann sich noch weiter ausdehnen, wobei ihm alle durch die Ausdehnung verschwindende Wärme von dem Körper wieder ersetzt wird. Von dem letzteren sey angenommen, dafs seine Temperatur wegen seiner Gröfse oder aus irgend einem anderen Grunde durch diese Wärmeabgabe nicht merklich erniedrigt wird, und daher als constant zu betrachten ist. Dann behält auch das Gas während der Ausdehnung diese constante Temperatur, und die Druckabnahme wird daher durch ein Stück einer gleichseitigen Hyperbel bc dargestellt. Die hierbei von K_1 abgegebene Wärmemenge heifse Q_1.

3) Man trennt das Gas von dem Körper K_1, und läfst es, ohne dafs es Wärme aufnehmen oder abgeben kann, sich noch weiter ausdehnen, bis seine Temperatur von t_1 auf t_2 gesunken ist. Die hierbei stattfindende Druckabnahme sey durch die Curve cd dargestellt, welche von derselben Natur ist, wie ab.

4) Man setzt das Gas mit einem Körper K_2 von der constanten Temperatur t_2 in Verbindung und drückt es dann zusammen, wobei es alle in ihm entstehende Wärme dem Körper K_2 mittheilt. Diese Zusammendrückung setzt man so lange fort, bis K_2 dieselbe Wärmemenge Q_1 empfangen hat, welche vorher von K_1 abgegeben wurde. Der Druck nimmt hierbei nach der gleichseitigen Hyperbel de zu.

5) Man trennt das Gas von dem Körper K_2, und drückt es, ohne dafs es Wärme aufnehmen oder abgeben kann, noch so lange zusammen, bis seine Temperatur von t_2 auf den ursprünglichen Werth t gestiegen ist, wobei der Druck nach der Curve ef zunimmt. Das Volumen on, in welches das Gas auf diese Weise gebracht wird, ist kleiner als sein ursprüngliches Volumen oh, denn, da bei der Zu-

sammendrückung *de* der zu überwindende Druck und demgemäfs die aufzuwendende äufsere Arbeit geringer waren, als die entsprechenden Gröfsen bei der Ausdehnung *bc*, so mufste dafür, wenn doch dieselbe Wärmemenge Q_1 entstehen sollte, die Zusammendrückung weiter fortgesetzt werden, als nöthig gewesen wäre, wenn die Zusammendrückungen nur die Ausdehnungen hätten aufheben sollen.

6) Man bringt das Gas mit einem Körper K von der constanten Temperatur t in Verbindung und läfst es sich bis zu seinem ursprünglichen Volumen *oh* ausdehnen, indem ihm K die dabei verschwindende Wärme ersetzt. Die dazu nöthige Wärmemenge heifse Q. Wenn das Gas mit der Temperatur t das Volumen *oh* erreicht, so mufs es auch wieder den ursprünglichen Druck ausüben, und die gleichseitige Hyperbel, welche die letzte Druckabnahme darstellt, mufs daher gerade den Punkt *a* treffen.

Diese sechs Veränderungen bilden zusammen einen *Kreisprocefs*, da das Gas sich am Schlusse derselben genau wieder in seinem Anfangszustande befindet. Von den drei Körpern K, K_1 und K_2, welche bei dem ganzen Vorgange nur in sofern in Betracht kommen, als sie als Wärmequellen oder Wärmereservoire dienen, haben die beiden ersten die Wärmemengen Q und Q_1 verloren, und der letzte die Wärmemenge Q_1 empfangen, was man so aussprechen kann, dafs Q_1 aus K_1 in K_2 übergegangen und Q verschwunden ist. Die letztere Wärmemenge mufs nach dem, was bei dem ersten Hauptsatze gesagt ist, in äufsere Arbeit verwandelt seyn. Der Gewinn an äufserer Arbeit, welcher während des Kreisprocesses dadurch entstanden ist, dafs der Druck des Gases bei der Ausdehnung gröfser, als bei der Zusammendrückung, und daher die positive Arbeit gröfser als die negative war, wird, wie man leicht übersieht, durch den Flächeninhalt der geschlossenen Figur *abcdef* dargestellt. Nennen wir diese Arbeit W, so mufs nach Gleichung (1) $Q = A \, . \, W$ seyn.

Der ganze vorher beschriebene Kreisprocefs läfst sich auch in umgekehrter Weise ausführen, indem man zuerst in Verbindung mit dem Körper K statt der vorher geschehenen Ausdehnung fa jetzt die Zusammendrückung af bewirkt, und ebenso, immer unter denselben Umständen wie vorher, die entgegengesetzten Veränderungen, nach einander die Ausdehnungen fe und ed und die Zusammendrückungen dc, cb und ba eintreten läfst. Hierbei werden offenbar von den Körpern K und K_1 die Wärmemengen Q und Q_1 *aufgenommen* und von K_2 die Wärmemenge Q_1 *abgegeben.* Zugleich ist jetzt die negative Arbeit gröfser als die positive, so dafs der Flächeninhalt der geschlossenen Figur jetzt einen *Verlust* an Arbeit darstellt. Das Resultat des umgekehrten Processes ist also, dafs die Wärmemenge Q_1 von K_2 nach K_1 übergeführt, und die Wärmemenge Q durch Arbeit erzeugt und an den Körper K abgegeben ist.

Um die gegenseitige Abhängigkeit der beiden gleichzeitig eintretenden Verwandlungen kennen zu lernen, wollen wir zuerst annehmen, dafs die Temperaturen der drei Wärmereservoire dieselben bleiben, aber die Kreisprocesse, durch welche die Verwandlungen bewirkt werden, verschieden seyen, indem entweder statt des Gases andere Körper ähnlichen Veränderungen unterworfen werden, oder auch Kreisprocesse von beliebiger anderer Natur stattfinden, welche nur der Bedingung genügen müssen, dafs die drei Körper K, K_1 und K_2 die einzigen sind, welche Wärme empfangen oder abgeben, und aufserdem von den beiden letzten der eine so viel empfängt, als der andere abgiebt. Diese verschiedenen Processe können entweder umkehrbar seyn, wie der vorher betrachtete, oder nicht, und danach ändert sich auch das für die Verwandlungen geltende Gesetz. Indessen läfst sich die Aenderung, welche das Gesetz für die nicht umkehrbaren Processe erleidet, leicht nachträglich hinzufügen, und wir wollen uns daher vorläufig auf die Betrachtung der *umkehrbaren* Kreisprocesse beschränken.

Für diese läfst sich aus dem obigen Grundsatze beweisen, dafs die von K_1 nach K_2 übertragene Wärmemenge Q_1 zu der in Arbeit verwandelten Q bei allen in demselben Verhältnifs stehen mufs. Gäbe es nämlich zwei solche Processe, bei denen, wenn Q in beiden gleich genommen wird, Q_1 verschieden wäre, so könnte man nach einander den einen, bei welchem Q_1 kleiner wäre, direct, und den anderen umgekehrt ausführen. Dann würde die Wärmemenge Q, welche durch den ersten Procefs in Arbeit verwandelt wäre, durch den zweiten wieder in Wärme verwandelt und an den Körper K zurückgegeben werden, und auch im Uebrigen würde sich am Schlusse Alles wieder in dem ursprünglichen Zustande befinden, nur dafs mehr Wärme von K_2 nach K_1 als in umgekehrter Richtung übergeführt wäre. Es hätte also im Ganzen ein Wärmeübergang von dem kälteren Körper K_2 nach dem wärmeren K_1 stattgefunden, der durch nichts compensirt wäre, was dem Grundsatze widerspricht.

Von den beiden in einem solchen umkehrbaren Kreisprocesse vorkommenden Verwandlungen, kann jede die andere, wenn diese im entgegengesetzten Sinne genommen wird, ersetzen, so dafs, wenn eine Verwandlung der einen Art stattgefunden hat, diese wieder rückgängig werden, und dafür eine Verwandlung der anderen Art eintreten kann, ohne dafs dazu irgend eine sonstige bleibende Veränderung nöthig ist. Sey z. B. auf irgend eine Weise die Wärmemenge Q aus Arbeit entstanden und von dem Körper K aufgenommen, so kann man sie durch den beschriebenen Kreisprocefs dem Körper K wieder entziehen, und in Arbeit zurück verwandeln, aber es geht dafür die Wärmemenge Q_1 von dem Körper K_1 zu K_2 über; oder sey die Wärmemenge Q_1 vorher von K_1 zu K_2 übergegangen, so kann man diese wieder nach K_1 zurückschaffen, wenn man dafür die Wärmemenge Q von der Temperatur des Körpers K aus Arbeit entstehen läfst.

Man sieht also, dafs diese beiden Verwandlungsarten als Vorgänge von gleicher Natur zu betrachten sind, und wir wollen zwei Verwandlungen, die sich in der erwähnten Weise gegenseitig ersetzen können, *aequivalent* nennen.

Es kommt nun darauf an, das Gesetz zu finden, nach welchem man die Verwandlungen als mathematische Gröfsen darstellen mufs, damit sich die Aequivalenz zweier Verwandlungen aus der Gleichheit ihrer Werthe ergiebt. Der so bestimmte mathematische Werth einer Verwandlung möge ihr *Aequivalenzwerth* heifsen.

Was zunächst den Sinn anbetrifft, in welchem jede Verwandlungsart als positiv zu rechnen ist, so kann man diesen bei der einen willkürlich wählen, bei der anderen aber ist er dadurch gleich mit bestimmt, indem man offenbar eine solche Verwandlung als positiv annehmen mufs, welche einer positiven Verwandlung der anderen Art aequivalent ist. Wir wollen im Folgenden *die Verwandlung aus Arbeit in Wärme, und demgemäfs den Uebergang von Wärme von höherer zu niederer Temperatur als positive Verwandlungen rechnen.*

In Bezug auf die Gröfse der Aequivalenzwerthe ist zunächst klar, dafs der Werth einer Verwandlung aus Arbeit in Wärme der Menge der entstandenen Wärme proportional seyn mufs, und aufserdem nur noch von ihrer Temperatur abhängen kann. Man kann also den Aequivalenzwerth der Entstehung der Wärmemenge Q von der Temperatur t aus Arbeit ganz allgemein durch den Ausdruck

$$Q \cdot f(t)$$

darstellen, worin $f(t)$ eine für alle Fälle gleiche Temperaturfunction ist. Wenn in dieser Formel Q negativ wird, so wird dadurch ausgedrückt, dafs die Wärmemenge Q nicht aus Arbeit in Wärme sondern aus Wärme in Arbeit verwandelt ist. Ebenso mufs der Werth des Ueberganges der Wärmemenge Q von der Temperatur t_1 zur Temperatur t_2 der übergehenden Wärmemenge proportional seyn, und kann aufserdem nur noch von den beiden Temperaturen abhängen. Wir können ihn also allgemein durch den Ausdruck

$$Q \cdot F(t_1, t_2)$$

darstellen, worin $F(t_1, t_2)$ ebenfalls eine für alle Fälle gleiche Function der beiden Temperaturen ist, welche wir zwar noch nicht näher kennen, von der aber soviel im Voraus klar ist, daſs sie durch Verwechselung der beiden Temperaturen ihr Vorzeichen umkehren muſs, ohne ihren numerischen Werth zu ändern, so daſs man setzen kann:

$$(4) \quad F(t_2, t_1) = -F(t_1, t_2).$$

Um diese beiden Ausdrücke mit einander in Beziehung zu bringen, haben wir die Bedingung, daſs in jedem umkehrbaren Kreisprocesse der oben angegebenen Art die beiden darin vorkommenden Verwandlungen gleich groſs, aber von entgegengesetzten Vorzeichen seyn müssen, so daſs ihre algebraische Summe Null ist. Wählen wir also zunächst den Proceſs, welcher beispielsweise für ein Gas oben vollständig beschrieben ist, so wurde dabei die Wärmemenge Q von der Temperatur t in Arbeit verwandelt, was als Aequivalenzwerth $-Q.f(t)$ giebt, und die Wärmemenge Q_1 von der Temperatur t_1 zu t_2 übergeführt, was als Aequivalenzwerth $Q_1 F(t_1, t_2)$ giebt, und es muſs also die Gleichung

$$(5) \quad -Q.f(t) + Q_1.F(t_1, t_2) = 0$$

gelten. Denken wir uns nun einen eben solchen Proceſs umgekehrt ausgeführt, und zwar in der Weise, daſs die Körper K_1 und K_2 und die zwischen ihnen übergehende Wärmemenge Q_1 dieselben bleiben, wie vorher, aber für den Körper K von der Temperatur t ein anderer Körper K' von der Temperatur t' angewandt wird, und nennen wir die in diesem Falle durch Arbeit erzeugte Wärmemenge Q', so haben wir entsprechend der vorigen die Gleichung:

$$(6) \quad Q'.f(t') + Q_1.F(t_2, t_1) = 0.$$

Durch Addition dieser beiden Gleichungen unter Berücksichtigung von (4) ergiebt sich:

$$(7) \quad -Qf(t) + Q'f(t') = 0.$$

Sieht man nun, was natürlich gestattet ist, diese beiden nach einander ausgeführten Kreisprocesse zusammen als Einen Kreisproceſs an, so kommen in diesem die beiden Wärmeübergänge zwischen K_1 und K_2 nicht mehr in Betracht, da sie sich gerade gegenseitig aufgehoben haben, und es bleiben also nur die Verwandlung der von K abgegebenen Wärmemenge Q in Arbeit, und die Entstehung der von K' aufgenommenen Wärmemenge Q' aus Arbeit übrig. Diese beiden Verwandlungen von *gleicher* Art können aber auch so zerlegt und zusammengesetzt werden, dafs sie wieder als zwei Verwandlungen von *verschiedener* Art erscheinen. Hält man nämlich einfach an der Thatsache fest, dafs der eine Körper K die Wärmemenge Q verloren und der andere K' die Menge Q' empfangen hat, so kann man den Theil, welcher in beiden Mengen gemeinsam vorkommt, ohne Weiteres als von K zu K' übergeführt betrachten, und braucht nur für den übrigen Theil, um welchen die eine Menge gröfser ist als die andere, die Verwandlung aus Arbeit in Wärme oder umgekehrt als solche zu berücksichtigen. Sey z. B. die Temperatur t' höher als t, so hat der auf diese Weise angenommene Wärmeübergang die Richtung vom kälteren zum wärmeren Körper, und ist somit negativ. Demnach mufs die andere Verwandlung positiv, also eine Verwandlung aus Arbeit in Wärme seyn, woraus folgt, dafs die von K' empfangene Wärmemenge Q' gröfser, als die von K abgegebene Q ist. Zerlegen wir nun Q' in die beiden Theile

$$Q \text{ und } Q' - Q,$$

so ist der erstere die von K zu K' übergeführte, und der letztere die aus Arbeit entstandene Wärmemenge.

Bei dieser Auffassungsweise erscheint der Doppelprocefs als ein Procefs von derselben Art, wie die beiden einfachen, aus denen er besteht, denn der Umstand, dafs die entstehende Wärme nicht von einem dritten Körper, sondern von einem derjenigen beiden Körper aufgenommen wird, zwischen denen der Wärmeübergang stattfindet, macht keinen wesentlichen Unterschied, da die Temperatur der entstehenden Wärme beliebig ist, und daher auch denselben Werth haben kann, wie die Temperatur eines jener beiden Körper, in welchem Falle der dritte Körper überflüssig ist. Es mufs daher für die beiden Wärmemengen Q und $Q' - Q$ eine Gleichung von derselben Form gelten wie (6), nämlich:

$$(Q' - Q) . f(t') + Q . F(t, t') = 0.$$

Eliminirt man hieraus vermittelst (7) die Gröfse Q', und hebt dann die Gröfse Q fort, so erhält man die Gleichung

$$(8) \quad F(t, t') = f(t') - f(t),$$

durch welche, da die Temperaturen t und t' willkürlich sind, die für die zweite Verwandlungsart geltende Function von zwei Temperaturen ganz allgemein auf die für die erste Art geltende Function von Einer Temperatur zurückgeführt ist.

Für die letztere Function wollen wir zur Abkürzung ein einfacheres Zeichen einführen. Dabei ist es aber aus einem Grunde, der später ersichtlich werden wird, zweckmäfsig, nicht die Function selbst, sondern ihren reciproken Werth durch das neue Zeichen darzustellen. Wir wollen daher setzen:

$$(9) \quad f(t) = \frac{1}{T},$$

so dafs nun T die unbekannte Temperaturfunction ist, welche in den Aequivalenzwerthen vorkommt. Wenn von dieser Function besondere Werthe auszudrücken sind, welche den Temperaturen t_1, t_2 etc. entsprechen, so soll dieses einfach dadurch geschehen, dafs die Indices an T selbst geschrieben werden, also T_1, T_2 etc.

Hiernach läfst sich der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, welchen man, wie ich glaube, in dieser Form passend den *Satz von der Aequivalenz der Verwandlungen* nennen kann, folgendermafsen aussprechen.

Nennt man zwei Verwandlungen, welche sich, ohne dazu eine sonstige bleibende Veränderung zu erfordern, gegenseitig ersetzen können, äequivalent, so hat die Entstehung der Wärmemenge Q von der Temperatur t aus Arbeit den Aequivalenzwerth

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

und der Uebergang der Wärmemenge Q von der Temperatur t_1 zur Temperatur t_2 den Aequivalenzwerth

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

worin T eine von der Art des Processes, durch welchen die Verwandlung geschieht, unabhängige Temperaturfunction ist.

Schreibt man den letzteren Ausdruck in der Form

$$\frac{Q}{T_2} - \frac{Q}{T_1},$$

so sieht man, daſs der Uebergang der Wärmemenge Q von der Temperatur t_1 zur Temperatur t_2 denselben Aequivalenzwerth hat, wie eine doppelte Verwandlung der ersten Art, nämlich die Verwandlung der Menge Q aus Wärme von der Temperatur t_1 in Arbeit und aus Arbeit in Wärme von der Temperatur t_2. Eine Erörterung der Frage, in wieweit diese äuſsere Uebereinstimmung in dem Wesen der Vorgänge selbst begründet ist, würde hier nicht am Orte seyn; jedenfalls aber kann man bei der mathematischen Bestimmung des Aequivalenzwerthes jeden Wärmeübergang, gleichgültig wie er geschehen ist, als eine solche Combination von zwei entgegengesetzten Verwandlungen der ersten Art betrachten.

Durch diese Regel wird es leicht, für jeden noch so complicirten Kreisproceſs, in welchem beliebig viele Verwandlungen der beiden Arten vorkommen, den mathematischen Ausdruck abzuleiten, welcher den Gesammtwerth aller dieser Verwandlungen darstellt. Hiernach braucht man nämlich bei einer Wärmemenge, welche ein Wärmereservoir empfängt, nicht erst zu untersuchen, welcher Theil davon aus Arbeit entstanden, und wo der übrige Theil hergekommen ist, sondern kann statt dessen bei allen in dem Kreisprocesse vorkommenden Wärmereservoiren jede empfangene Wärmemenge im Ganzen als aus Arbeit entstanden, und jede abgegebene als in Arbeit verwandelt in Rechnung bringen. Nehmen wir also an, daſs die verschiedenen als Wärmereservoire dienenden Körper K_1, K_2, K_3 etc. mit den Temperaturen t_1, t_2, t_3 etc. während des Processes die Wärmemengen Q_1, Q_2, Q_3 etc. empfangen haben, wobei abgegebene Wärmemengen als empfangene negative Wärmemengen gerechnet werden, so wird der Gesammtwerth aller Verwandlungen, welcher mit N bezeichnet werden möge, durch folgende algebraische Summe dargestellt:

$$N = \frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_2}{T_2} + \frac{Q_3}{T_3} + \text{etc.}$$

oder wenn wir die Summe durch ein Summenzeichen andeuten:

$$(10) \quad N = \sum \frac{Q}{T}.$$

Hierbei ist vorausgesetzt, dafs die Temperaturen der Körper K_1, K_2, K_3 etc. constant, oder wenigstens so nahe constant seyen, dafs ihre Aenderungen vernachlässigt werden können. Wenn aber einer der Körper entweder durch die Aufnahme der Wärmemenge Q selbst, oder aus irgend einem anderen Grunde seine Temperatur während des Processes so bedeutend ändert, dafs diese Aenderung Berücksichtigung erfordert, so mufs man für jedes aufgenommene Wärmeelement dQ die Temperatur anwenden, welche der Körper bei seiner Aufnahme gerade hat, wodurch natürlich eine Integration nöthig wird. Nehmen wir der Allgemeinheit wegen an, dafs dieser Umstand bei allen Körpern stattfinde, so erhält die vorige Gleichung folgende Gestalt:

$$(11) \quad N = \int \frac{dQ}{T},$$

worin das Integral auf alle von den verschiedenen Körpern aufgenommenen Wärmemengen zu beziehen ist.

Wenn der angewandte Kreisprocefs *umkehrbar* ist, so läfst sich, wie zusammengesetzt er auch sey, ebenso wie für die früher betrachteten einfachen Processe beweisen, *dafs die darin vorkommenden Verwandlungen sich gegenseitig gerade aufheben müssen, so dafs ihre algebraische Summe Null ist.*

Wäre dieses nämlich nicht der Fall, so denke man sich alle vorkommenden Verwandlungen in zwei Theile getheilt, von denen der erste die algebraische Summe Null giebt, der zweite dagegen aus lauter Verwandlungen von gleichen Vorzeichen besteht. Die Verwandlungen des ersten Theiles müssen sich durch eine endliche oder unendliche Anzahl von einfachen Kreisprocessen rückgängig machen lassen, so dafs also nur die Verwandlungen des zweiten Theiles ohne irgend eine sonstige Veränderung übrig bleiben. Wären nun diese Verwandlungen *negativ*, also Verwandlungen aus Wärme in Arbeit und Wärmeübergänge von niederer zu höherer Temperatur, so liefsen sich von diesen noch die ersteren durch Verwandlungen der letzteren Art ersetzen, und es würden also schliefslich nur Wärmeübergänge von niederer zu höherer Temperatur übrig bleiben, die durch nichts compensirt wären, was dem obigen Grundsatze widerspricht. Wären ferner jene Verwandlungen *positiv*, so brauchte man nur denselben Procefs umgekehrt auszuführen, um sie negativ zu machen, und dadurch wieder den vorigen unmöglichen Fall zu erhalten. Daraus folgt, dafs der zweite Theil von Verwandlungen überhaupt nicht existiren kann.

Demnach gilt für alle *umkehrbaren Kreisprocesse* als analytischer Ausdruck des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie die Gleichung:

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

Die Anwendbarkeit dieser Gleichung kann man noch beträchtlich erweitern, wenn man der in ihr vorkommenden Gröfse t eine etwas andere Bedeutung giebt. Betrachten wir dazu einen Kreisprocefs, der darin besteht, dafs ein gegebener Körper eine Reihe von Zustandsänderungen durchmacht, und zuletzt wieder in seinen Anfangszustand zurückkehrt, wobei der Einfachheit wegen angenommen werden soll, dafs der Körper stets in allen seinen Theilen dieselbe Temperatur habe, so darf, damit der Procefs umkehrbar sey, der veränderliche Körper zur Aufnahme oder Abgabe von Wärme immer nur mit solchen Wärmereservoiren in Verbindung gebracht werden, welche mit ihm gleiche Temperatur haben, denn nur in diesem Falle kann die Wärme auch den umgekehrten Weg gehen. Absolut kann diese Bedingung zwar nicht erfüllt seyn, wenn überhaupt eine Bewegung der Wärme eintreten soll, aber man kann sie wenigstens als so nahe erfüllt annehmen, dafs die kleinen noch vorhandenen Temperaturunterschiede in der Rechnung zu vernachlässigen sind. In diesem Falle ist es natürlich einerlei, ob die in der Gleichung (II) vorkommende Gröfse t die Temperatur des eben benutzten Wärmereservoirs oder die augenblickliche Temperatur des veränderlichen Körpers darstellt, da beide gleich sind. Hat man aber einmal für t die letztere Bedeutung eingeführt, so ist leicht zu sehen, dafs man nun den Wärmereservoiren beliebige andere Temperaturen beilegen kann, ohne dafs dadurch der Ausdruck $\int\frac{dQ}{T}$ irgend eine Aenderung erleidet, welche die Gültigkeit der vorigen Gleichung beeinträchtigen könnte. Da bei dieser Bedeutung von t die einzelnen Wärmereservoire nicht mehr besonders berücksichtigt zu werden brauchen, so pflegt man auch die Wärmemengen nicht auf sie, sondern auf den veränderlichen Körper zu beziehen, indem man angiebt, welche Wärmemengen der Körper während seiner Veränderungen nach einander aufnimmt oder abgiebt. Rechnet man hierbei wieder die aufgenommenen Wärmemengen als positiv und die abgegebenen als negativ, so nehmen natürlich alle Wärmemengen die entgegengesetzten Vorzeichen an, als wenn man dieselbe Bestimmungsweise bei den Wärmereservoiren anwendet, da eine von dem veränderlichen Körper *aufgenommene* Wärmemenge von einem Wärmereservoir *abgegeben* ist; indessen kann dieser Umstand auf die Gleichung, nach welcher der Werth des ganzen Integrals Null seyn soll, keinen Einflufs haben. Es ergiebt sich also aus dieser Betrachtung, dafs, wenn man für jede Wärmemenge dQ, welche der Körper während seiner Veränderungen aufnimmt, oder wenn sie negativ ist abgiebt, die Temperatur in Rechnung bringt, welche er selbst im Momente der Aufnahme oder Abgabe hat, man die Gleichung (II) anwenden kann, ohne sich darum zu bekümmern, wo die Wärme herkommt oder hingeht, wenn der Procefs nur im Uebrigen umkehrbar ist.

Die in dieser Bedeutung genommene Gleichung (II) können wir nun wieder in ähnlicher Weise, wie es mit (I) geschehen ist, in eine speciellere Form bringen, in welcher sie eine bestimmte Eigenschaft der Körper ausdrückt, und erhalten dann die bekannte Gleichung, welche schon Clapeyron, wenn auch in etwas anderer Gestalt, aus dem Carnot'schen Satze abgeleitet hat [1]). Wir nehmen dazu für die Art der Veränderungen ganz dieselben Bedingungen an, unter welchen die Gleichungen (2) und (3) aus (I) abgeleitet wurden, und welche auch für die Gültigkeit der Gleichung (II) genügen. Dann ist der Zustand des Körpers bestimmt durch seine Temperatur t und sein Volumen v, und man kann daher schreiben:

$$dQ = \frac{dQ}{dt}\,dt + \frac{dQ}{dv}\,dv.$$

Da nun $\int \frac{dQ}{T}$ nach (II) immer gleich Null seyn mufs, so oft t und v wieder ihre anfänglichen Werthe annehmen, so mufs der unter dem Integralzeichen stehende Ausdruck, welcher durch die vorige Gleichung die Gestalt

$$\frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dt}\,dt + \frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dv}\,dv$$

annimmt, ein vollständiges Differential seyn, wenn t und v unabhängige Veränderliche sind, und die beiden Glieder dieses Ausdruckes müssen daher folgender Bedingungsgleichung genügen:

$$\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dv}\right) = \frac{d}{dv}\left(\frac{1}{T} \cdot \frac{dQ}{dt}\right).$$

Hieraus erhält man:

$$\frac{1}{T} \cdot \frac{d}{dt}\left(\frac{dQ}{dv}\right) - \frac{dQ}{dv} \cdot \frac{\frac{dT}{dt}}{T^2} = \frac{1}{T} \cdot \frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dt}\right)$$

oder

$$(12)\quad \frac{dQ}{dv} \cdot \frac{dT}{dt} = T \cdot \left[\frac{d}{dt}\left(\frac{dQ}{dv}\right) - \frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dt}\right)\right].$$

Hierin braucht man nur noch für den in der eckigen Klammer stehenden Ausdruck den aus der Gleichung (3) be-

1) *Journ. de l'école polyt. T.* 19 und diese Ann. Bd. 59, S. 374.

kannten Werth zu setzen, um die gesuchte Gleichung zu erhalten, nämlich:

$$(13)\quad \frac{dQ}{dv} \cdot \frac{dT}{dt} = A \cdot T \frac{dp}{dt},$$

welche man auch, da

$$\frac{dp}{dt} = \frac{dp}{dT} \cdot \frac{dT}{dt}$$

ist, so schreiben kann:

$$(13_a)\quad \frac{dQ}{dv} = A \cdot T \frac{dp}{dT}.$$

Vergleicht man dieses Resultat mit der vorher erwähnten von Clapeyron aufgestellten Gleichung, so kann man daraus den Zusammenhang zwischen der in diesem Aufsatze eingeführten Temperaturfunction T, und der von Clapeyron angewandten und mit C bezeichneten sogenannten Carnot'schen Function, welche ich in meinen früheren Aufsätzen ebenfalls angewandt habe, erkennen. Es ist nämlich:

$$(14)\quad \frac{\frac{dT}{dt}}{T} = \frac{A}{C}.$$

Wir wenden uns nun zur Betrachtung der *nicht umkehrbaren* Kreisprocesse.

Es wurde bei dem Beweise des Satzes, daſs in einem beliebig zusammengesetzten umkehrbaren Kreisprocesse die algebraische Summe aller Verwandlungen Null seyn müsse, zuerst gezeigt, daſs die Summe nicht *negativ* seyn könne, und dann wurde hinzugefügt, sie könne auch nicht *positiv* seyn, weil man sonst den Proceſs nur umgekehrt auszuführen brauchte, um eine negative Summe zu erhalten. Der erste Theil dieses Beweises bleibt nun ungeändert auch für die nicht umkehrbaren Kreisprocesse gültig, der zweite dagegen kann bei diesen keine Anwendung finden. Man erhält also folgenden Satz, welcher für alle Kreisprocesse gemeinsam gilt, indem die umkehrbaren darin den Gränzfall bilden.

Die algebraische Summe aller in einem Kreisprocesse vorkommenden Verwandlungen kann nur positiv seyn.

Wir wollen eine solche Verwandlung, welche am Schlusse eines Kreisprocesses ohne eine andere entgegengesetzte übrig bleibt, und welche nach diesem Satze nur positiv vorkommen kann, kurz eine *uncompensirte* Verwandlung nennen.

Die Vorgänge, durch welche uncompensirte Verwandlungen veranlafst werden können, sind, wenn vielleicht auch nicht ihrem eigentlichen Wesen nach, so doch ihrer äufseren Erscheinung nach, von ziemlich mannichfaltiger Art. Einer der gewöhnlichsten ist der durch blofse Leitung geschehende Wärmeübergang, welcher bei der unmittelbaren Berührung zweier Körper von verschiedener Temperatur eintritt. Ferner gehören dahin die Wärmeerzeugung durch Reibung, die Wärmeerzeugung durch einen elektrischen Strom bei der Ueberwindung des Leitungswiderstandes, und solche Fälle, in welchen eine Kraft, indem sie eine Arbeit thut, nicht einen ihr gleichen Widerstand zu überwinden hat, und daher eine äufserlich wahrnehmbare Bewegung von beträchtlicher Geschwindigkeit hervorbringt, deren lebendige Kraft nachher in Wärme übergeht. Ein Vorgang der letzteren Art ist z. B. der, wenn ein mit Luft gefülltes Gefäfs plötzlich mit einem leeren in Verbindung gesetzt wird, und nun ein Theil der Luft mit grofser Geschwindigkeit in das andere Gefäfs getrieben wird, und dort wieder zur Ruhe kommt. Dann ist bekanntlich nach der Ausdehnung, wenn auch in den beiden einzelnen Theilen der Luft Unterschiede eingetreten sind, doch in der ganzen Luftmasse zusammen ebenso viel Wärme vorhanden, wie vorher, und es ist also keine Wärme bleibend in Arbeit verwandelt. Dagegen kann die Luft nicht wieder in ihr früheres Volumen zusammen gedrückt werden, ohne dafs dabei Arbeit in Wärme verwandelt wird.

Wie man den Aequivalenzwerth der durch solche Vorgänge eintretenden uncompensirten Verwandlungen zu bestimmen hat, ist dem Principe nach aus dem Früheren ersichtlich, und auf die wirkliche Ausführung für einzelne specielle Fälle will ich hier nicht eingehen.

Zum Schlusse müssen wir unsere Aufmerksamkeit noch auf die bis jetzt ganz unbestimmt gelassene Temperaturfunction T richten, und auch diese kann, obwohl nicht ganz ohne Hypothese, doch durch eine im hohen Grade wahrscheinliche Hypothese bestimmt werden. Ich meine nämlich die schon in meiner früheren Abhandlung angewandte Nebenannahme, *dafs ein permanentes Gas, wenn es sich bei constanter Temperatur ausdehnt, nur so viel Wärme verschluckt, wie zu der dabei gethanen äufseren Arbeit verbraucht wird.* Diese Annahme ist durch die neueren Untersuchungen von Regnault bestätigt, und ist wahrscheinlich für jedes Gas in demselben Grade richtig, wie das Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz, so dafs für ein *ideelles* Gas, für welches dieses letztere Gesetz als vollkommen richtig angenommen wird, auch jene Annahme als vollkommen richtig zu betrachten ist.

Die äufsere Arbeit, welche ein Gas bei der Ausdehnung um dv thut, wenn es dabei den ganzen seiner Expansivkraft p entsprechenden Druck zu überwinden hat, ist $= p\,dv$, und die dabei verschluckte Wärmemenge wird durch $\frac{dQ}{dv}\,dv$ dargestellt. Man erhält also die Gleichung:

$$\frac{dQ}{dv} = A \,.\, p,$$

und wenn man diesen Werth von $\frac{dQ}{dv}$ in die Gleichung (13) einsetzt, so geht diese über in:

$$(15)\quad \frac{\frac{dT}{dt}}{T} = \frac{\frac{dp}{dt}}{p}.$$

Nun ist nach dem Mariotte'schen und Gay-Lussac'schen Gesetze

$$p = \frac{a+t}{v}\,.\,\text{Const.},$$

worin a den umgekehrten Werth des Ausdehnungscoëfficienten der permanenten Gase bedeutet, und daher, wenn die Temperatur t nach Cent.-Graden vom Gefrierpunkte ab gezählt wird, nahe $= 273$ ist. Eliminirt man mittelst dieser Gleichung p aus (15), so kommt:

$$(16)\quad \frac{dT}{T} = \frac{dt}{a+t}$$

woraus sich durch Integration ergiebt:

$$(17)\quad T = (a+t)\,.\,\mathrm{Const.}$$

Welchen Werth man der Constanten giebt, ist gleichgültig, da durch eine Aenderung derselben alle Aequivalenzwerthe in gleichem Verhältnisse geändert werden, so daſs die vorher vorhandenen Aequivalenzen dadurch nicht gestört werden können. Wir wollen daher den bequemsten Werth wählen, nämlich die Einheit, und erhalten dadurch:

$$(18)\quad T = a + t.$$

Hiernach ist T weiter nichts, als die von $-a$, also angenähert von -273° C. ab gezählte Temperatur, und wenn wir den durch $-a$ bestimmten Punkt als den absoluten Nullpunkt der Temperatur betrachten, so ist T einfach *die absolute Temperatur.* Aus diesem Grunde habe ich von vornherein das Zeichen T für den reciproken Werth der Function $f(t)$ eingeführt. Dadurch sind alle Aenderungen, welche man sonst nach der Bestimmung der Function in der Form der Gleichungen hätte anbringen müssen, unnöthig gemacht, und man kann nun nach Belieben, je nachdem man die Nebenannahme als hinlänglich zuverlässig zugeben will, oder nicht, unter T die absolute Temperatur, oder eine noch zu bestimmende Temperaturfunction verstehen. Ich glaube aber, daſs man ohne Bedenken das Erstere thun kann.