

Die Thermodynamik chemischer Vorgänge.

VON H. HELMHOLTZ.

Die bisherigen Untersuchungen über die Arbeitswerthe chemischer Vorgänge beziehen sich fast ausschliesslich auf die bei Herstellung und Lösung der Verbindungen auftretenden oder verschwindenden Wärmemengen. Nun sind aber mit den meisten chemischen Veränderungen Aenderungen des Aggregatzustandes und der Dichtigkeit der betreffenden Körper unlöslich verbunden. Von diesen letzteren aber wissen wir schon, dass sie Arbeit in zweierlei Form zu erzeugen oder zu verbrauchen fähig sind, nämlich erstens in der Form von Wärme, zweitens in Form anderer, unbeschränkt verwandelbarer Arbeit. Ein Wärmeverrath ist bekanntlich nach dem von Hrn. CLAUSIUS präciser gefassten CARNOT'schen Gesetze nicht unbeschränkt in andere Arbeitsäquivalente verwandelbar; wir können das immer nur dadurch und auch dann nur theilweise erreichen, dass wir den nicht verwandelten Rest der Wärme in einen Körper niederer Temperatur übergehen lassen. Wir wissen, dass beim Schmelzen, Verdampfen, bei Ausdehnung von Gasen u. s. w. auch Wärme aus den umgebenden gleich temperirten Körpern herbeigezogen werden kann, um in Arbeit anderer Form überzugehen. Da solche Veränderungen, wie gesagt, unlöslich mit den meisten chemischen Vorgängen verbunden sind, so zeigt schon dieser Umstand, dass man auch bei den letzteren nach der Entstehung dieser zwei Formen von Arbeitsäquivalenten fragen, und sie unter die Gesichtspunkte des CARNOT'schen Gesetzes stellen muss. Bekannt ist längst, dass es von selbst eintretende und ohne äussere Triebkraft weitergehende chemische Prozesse giebt, bei denen Kälte erzeugt wird. Von diesen Vorgängen wissen die bisherigen theoretischen Betrachtungen, welche nur die zu entwickelnde Wärme als das Maass für den Arbeitswerth der chemischen Verwandtschaftskräfte betrachten, keine genügende Rechenschaft zu geben¹. Sie erscheinen vielmehr als Vorgänge,

¹ Siehe B. RATKE über die Principien der Thermochemie in Abhandl. d. Naturforsch. Ges. zu Halle, Bd. XV.

welche gegen die Verwandtschaftskräfte zu Stande kommen. Der Hauptsache nach ist die ältere Ansicht, die ich selbst in meinen früheren Schriften vertreten habe, allerdings gerechtfertigt. Es ist keine Frage, dass namentlich in den Fällen, wo die mächtigeren Verwandtschaftskräfte wirken, die stärkere Wärmeentwicklung mit der grösseren Verwandtschaft zusammenfällt, soweit letztere durch die Entstehung und Lösung der chemischen Verbindungen zu erkennen ist. Aber beide fallen doch nicht in allen Fällen zusammen. Wenn wir nun bedenken, dass die chemischen Kräfte nicht blos Wärme, sondern auch andere Formen der Energie hervorbringen können, letzteres sogar ohne dass irgend eine der Grösse der Leistung entsprechende Aenderung der Temperatur in den zusammenwirkenden Körpern einzutreten braucht, wie z. B. bei den Arbeitsleistungen der galvanischen Batterien: so scheint es mir nicht fraglich, dass auch bei den chemischen Vorgängen die Scheidung zwischen dem freier Verwandlung in andere Arbeitsformen fähigen Theile ihrer Verwandtschaftskräfte und dem nur als Wärme erzeugbaren Theile vorgenommen werden muss. Ich werde mir erlauben diese beiden Theile der Energie im Folgenden kurzweg als die freie und die gebundene Energie zu bezeichnen. Wir werden später sehen, dass die aus dem Ruhezustande und bei constant gehaltener gleichmässiger Temperatur des Systems von selbst eintretenden und ohne Hilfe einer äusseren Arbeitskraft fortgehenden Prozesse nur in solcher Richtung vor sich gehen können, dass die freie Energie abnimmt. In diese Kategorie werden auch die bei constant erhaltener Temperatur von selbst eintretenden und fortschreitenden chemischen Prozesse zu rechnen sein. Unter Voraussetzung unbeschränkter Gültigkeit des CLAUSIUS'schen Gesetzes würden es also die Werthe der freien Energie, nicht die der durch Wärmeentwicklung sich kundgebenden gesammten Energie sein, die darüber entscheiden, in welchem Sinne die chemische Verwandtschaft thätig werden kann.

Die Berechnung der freien Energie lässt sich der Regel nach nur bei solchen Veränderungen ausführen, die im Sinne der thermodynamischen Betrachtungen vollkommen reversibel sind. Dies ist der Fall bei vielen Lösungen und Mischungen, die innerhalb gewisser Grenzen nach beliebigen Verhältnissen hergestellt werden können. Auf solche beziehen sich zum Beispiel die von G. KIRCHHOFF¹ über Lösungen von Salzen und Gasen angestellten Untersuchungen. Für die nach festen Aequivalenten geschlossenen chemischen Verbindungen im engeren Sinne dagegen bilden die elektrolytischen Prozesse zwischen

¹ POGGENDORFF'S Annalen Bd. 103 S. 177 u. 206. Bd. 104 S. 612.

unpolarisirten Elektroden einen wichtigen Fall reversibler Vorgänge. In der That bin ich selbst durch die Frage nach dem Zusammenhange zwischen der elektromotorischen Kraft solcher Ketten und den chemischen Veränderungen, die in ihnen vorgehen, zu dem hier zu entwickelnden Begriffe der freien chemischen Energie geführt worden. Denn auch hier drängen sich Fragen auf wie die, ob und wann die latente Wärme der bei der Wasserzersetzung sich entwickelnden Gase, oder die durch Auskrystallisiren eines bei der Elektrolyse erzeugten Salzes frei gewordene Wärme auf die elektromotorische Kraft Einfluss habe, oder nicht. Die von mir am 26. November 1877 gemachte Mittheilung »über galvanische Ströme verursacht durch Concentrationsunterschiede« fällt schon in dieses Gebiet hinein.

Die Vorgänge in einem constanten galvanischen Elemente, welche bei verschwindend kleiner Stromintensität vor sich gehen, wobei man die dem Widerstand und dem Quadrat dieser Intensität proportionale Wärmeentwicklung im Schliessungsdrahte als verschwindende Grössen zweiter Ordnung vernachlässigen kann, sind vollkommen reversible Prozesse und müssen den thermodynamischen Gesetzen der reversiblen Prozesse unterliegen. Wenn wir ein galvanisches Element von gleichmässiger absoluter Temperatur \mathcal{S} (d. h. Temperatur gerechnet von -273°C als Nullpunkt der Scala) haben, so wird dessen Zustand, wenn das elektrische Quantum $d\epsilon$ hindurchgeht, dadurch verändert, dass eine dieser Grösse $d\epsilon$ proportionale chemische Veränderung eintritt, und wir können den Zustand des Elements betrachten als defnirt durch die Menge von Elektrizität ϵ , die in einer bestimmten, als positiv angenommenen Richtung durch dasselbe hindurchgegangen ist. Wenn die Enden der constanten Batterie mit den beiden Platten eines Condensators von sehr grosser Capacität verbunden sind, der zur Potentialdifferenz p geladen ist, so würde der Uebergang der Menge $d\epsilon$ von der negativen zur positiven Platte des Condensators der Zunahme $p \cdot d\epsilon$ im Vorrathe vorhandener elektrostatischer Energie entsprechen. Bezeichnen wir gleichzeitig mit dQ die Wärmemenge, welche wir dem galvanischen Elemente zuführen (beziehlich, wenn negativ, entziehen) müssen, um bei der genannten Ueberleitung von $d\epsilon$ seine Temperatur constant zu halten, mit \mathfrak{J} das mechanische Aequivalent der Wärmeinheit und mit U den Gesamtvorrath der in ihm enthaltenen Energie, welche wir als Function von \mathcal{S} und ϵ ansehen können, so ist nach dem Satze von der Constanz der Energie

$$\mathfrak{J} \cdot dQ = \frac{\partial U}{\partial \mathcal{S}} \cdot d\mathcal{S} + \left(\frac{\partial U}{\partial \epsilon} + p \right) \cdot d\epsilon \dots \dots \dots \left. \right\} 1$$

Andrerseits wird es nach dem CARNOT-CLAUSIUS'schen Princip eine

Function der Variablen \mathfrak{S} und ϵ geben, von Hrn. CLAUSIUS die Entropie des Systems genannt, deren Aenderung dS ist:

$$dS = \frac{1}{\mathfrak{S}} \cdot \mathfrak{J} \cdot dQ = \frac{1}{\mathfrak{S}} \cdot \frac{\partial U}{\partial \mathfrak{S}} \cdot d\mathfrak{S} + \frac{1}{\mathfrak{S}} \left[\frac{\partial U}{\partial \epsilon} + p \right] d\epsilon \dots \dots \dots \left. \right\} \text{I.}$$

wobei

$$\frac{\partial S}{\partial \mathfrak{S}} = \frac{1}{\mathfrak{S}} \cdot \frac{\partial U}{\partial \mathfrak{S}}.$$

$$\frac{\partial S}{\partial \epsilon} = \frac{1}{\mathfrak{S}} \left[\frac{\partial U}{\partial \epsilon} + p \right].$$

Daraus folgt, dass

$$\frac{\partial^2 S}{\partial \mathfrak{S} \cdot \partial \epsilon} = \frac{1}{\mathfrak{S}} \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial \mathfrak{S} \cdot \partial \epsilon} = \frac{1}{\mathfrak{S}} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial \epsilon \cdot \partial \mathfrak{S}} + \frac{\partial p}{\partial \mathfrak{S}} \right] - \frac{1}{\mathfrak{S}^2} \left[\frac{\partial U}{\partial \epsilon} + p \right].$$

oder

$$\mathfrak{S} \cdot \frac{\partial p}{\partial \mathfrak{S}} = \frac{\partial U}{\partial \epsilon} + p.$$

Wir können also die Gleichung I nun schreiben

$$\mathfrak{J} \cdot dQ = \frac{\partial U}{\partial \mathfrak{S}} d\mathfrak{S} + \mathfrak{S} \cdot \frac{\partial p}{\partial \mathfrak{S}} d\epsilon \dots \dots \dots \left. \right\} \text{I}^*$$

d. h. der letzte Summandus giebt das mechanische Aequivalent derjenigen Wärmemenge an, welche wir während des Uebergangs von $d\epsilon$ dem galvanischen Elemente zuführen müssen, um seine Temperatur constant zu halten. In der That, wenn wir in I^* die Aenderung der Temperatur $d\mathfrak{S}$ gleich Null setzen, wird:

$$\mathfrak{S} \cdot \frac{\partial p}{\partial \mathfrak{S}} \cdot d\epsilon = \mathfrak{J} \cdot dQ$$

Die in dieser Weise entwickelte Wärmemenge ist meistens verhältnissmässig klein, und bei kräftig arbeitenden Zellen würde sie schwer durch calorimetrische Versuche zwischen den weit grösseren Wärmemengen zu entdecken sein, die dem Widerstande der Leitung und dem Quadrat der Stromintensität proportional sind. Dazu kommen noch Unterschiede der Erwärmung an beiden Elektroden, die dem PELTIER'schen Phänomen bei den thermo-elektrischen Strömen in der Erscheinungsweise ähnlich sehen, wenn sie auch vielleicht in den Ursachen verschieden sind. Dagegen lässt sich viel leichter und mit grosser Schärfe ermitteln, ob die elektromotorische Kraft eines constanten galvanischen Elements mit steigender Temperatur ab- oder zunimmt.

Versuche letzterer Art sind angestellt worden von LINDIG¹; leider beziehen sie sich hauptsächlich auf einen nicht streng reversibeln Fall, nämlich DANIELL'sche Zellen, bei denen das Zink in verdünnte Schwefelsäure tauchte, die beim rückwärts gerichteten Strom also H am Zink entwickeln mussten. Wirklich reversible Daniell, bei denen das Zink in Zinkvitriollösung taucht, zeigen nach neuerlich von mir selbst angestellten Versuchen bei steigender Temperatur Abnahme der Kraft, wenn die Zinklösung mässig oder sehr concentrirt ist, dagegen Zunahme bei sehr verdünnten Zinklösungen. Zwischen diesen beiden Alternativen giebt es eine Grenze, wo die elektromotorische Kraft von der Temperatur nicht merklich abhängig ist. Bei concentrirter Kupferlösung ist dies mit einer Zinklösung der Fall, deren specifisches Gewicht etwa 1.04 beträgt.

Die Ketten von Hrn. LATIMER CLARK, wo in concentrirter Zinklösung eine Schicht von Mercurosulfat auf Quecksilber als der Anode liegt, und die Kathode durch amalgamirtes Zink gebildet wird, sind zu scharfen Messungen besonders geeignet, weil man nicht mit der Diffusion zweier Flüssigkeiten zu kämpfen hat, und das Ganze selbst vollständig in Glas einschmelzen kann. Ihre elektromotorische Kraft ist in besonders auffallender Weise von der Temperatur abhängig. Hr. L. CLARK² selbst hat angegeben, dass die Kraft bei Steigerung um 1° C. um 0.06 Procent abnimmt. Das Maximum dieser Veränderlichkeit tritt ein, wenn man Pulver des Zinksalzes sowohl auf dem Quecksilber zwischen dessen Sulfat, wie auf dem flüssigen Zinkamalgam ruhen lässt. Ich fand jene Grösse dann 0.08 Procent; sie nahm bei starker Verdünnung der Zinklösung bis auf 0.03 ab, wobei andererseits die elektromotorische Kraft erheblich anwuchs. Die obige Formel lässt erkennen, dass bei jener concentrirtesten Lösung die als Wärme abgegebene Arbeit zu der in der elektromotorischen Kraft wiedererscheinenden sich verhält, wie

$$\mathcal{S} \cdot \frac{\partial p}{\partial \mathcal{S}} : p = 1 : 4.2$$

In diesem Falle kann das vom Strome neugebildete Zinksulfat sich nicht mehr auflösen und es wird die latente Wärme seiner Lösung gespart, daher stärkere Wärmeentwicklung in der Zelle trotz der schwächeren elektromotorischen Kraft. Die Discussion der thermodynamischen Verhältnisse der Lösungen krystallisirbarer Salze, welche ich mir später zu geben vorbehalte, zeigt übrigens ganz allgemein, dass in Ketten von diesem Typus Verdünnung der Lösung die elektro-

¹ POGGENDORFF's Annalen Bd. 123 S. 1—30. 1864.

² Proc. Roy. Soc. XX. 444.

motorische Kraft um einen bei zunehmender Temperatur zunehmenden Betrag steigern müsse.

Ketten von ähnlichem Typus, die ich wegen ihrer Reinlichkeit und Constanz für ganz schwache Stromintensitäten in den letzten Jahren vielfach gebraucht habe, in denen das Mercurosulfat der CLARK'schen durch Mercurchlorid (Calomel) und die Lösung von Zinkvitriol durch eine solche von Zinkchlorid ersetzt ist, zeigen bei starker Verdünnung der letzteren Lösung im Gegentheil eine, wenn auch kleine, Zunahme der Kraft bei steigender Temperatur.

Ich führe diese Thatsachen an, weil sie erkennen lassen, dass hier sehr mannigfache Verhältnisse vorkommen. Die thermoelektrischen Versuche von LINDIG, BLEEKRODE¹, BOUTY², GORE³ zeigen die Häufigkeit solcher Unterschiede an. Wenn man nämlich ein mit vier Seitengefässen durch Heberöhren communicirendes Centralgefäss sich vorstellt, alle mit derselben Flüssigkeit gefüllt, aber zwei von den Seitengefässen erwärmt, zwei andere kalt, und wenn A und a die Potentialunterschiede zweier unpolarisirbarer metallischer Elektroden einer Art gegen die Flüssigkeit des centralen Gefässes sind, B und b die zweier Elektroden von andrer Art bedeuten, A und B aber für erwärmte Flüssigkeit gelten, a und b dagegen für kalte: so geben die Elektroden A mit a verbunden eine Thermokette, ebenso B mit b verbunden. Dagegen A mit B eine Hydrokette von höherer, a mit b dieselbe von niederer Temperatur. Wenn nun die elektromotorische Kraft

$$A - a > B - b$$

so ist auch

$$A - B > a - b$$

und

$$(A - B) - (a - b) = (A - a) - (B - b)$$

Beziehen sich z. B. A und a auf Zinkamalgam, B und b auf Quecksilber mit Mercurosulfat überschüttet, alle in derselben Zinkvitriollösung, so konnte ich die letzte Gleichung durch den Versuch in der That bewahrheiten.

Um aber diese und andere Thatsachen sicher verwenden zu können, schien mir zunächst die Discussion einer etwas verallgemeinerten Form der allgemeinen Principien der Thermodynamik nothwendig, und eine dem Gegenstande mehr angepasste Ausdrucksweise derselben wünschenswerth. Dies führte zu einer vereinfachten analytischen Ausdrucksweise derselben Gesetze.

Ich will mich heut darauf beschränken, diese theoretischen Erörterungen hier vorzulegen.

¹ POGGENDORFF'S Annalen Bd. 138 S. 571—604.

² ALMEIDA Journal de Physique Bd. 9 S. 229.

³ Proc. Roy. Soc. 1871 Febr. 23.

§. 1.

Begriff der freien Energie.

Die Dynamik hat eine grosse Vereinfachung und Verallgemeinerung ihrer analytischen Entwicklungen dadurch erreicht, dass sie den Begriff der potentiellen Energie (negativ genommene Kräftefunction nach C. G. J. JACOBI, Ergal nach CLAUSIUS, Quantität der Spannkräfte nach HELMHOLTZ) eingeführt hat. In den bisherigen Anwendungen dieses Begriffes sind aber Aenderungen der Temperatur der Regel nach nicht berücksichtigt, entweder weil die Kräfte, deren Arbeitswerth man berechnete, überhaupt nicht von der Temperatur abhängen, wie z. B. die Gravitation, oder weil die Temperatur während der untersuchten Vorgänge als constant, beziehlich als Function bestimmter mechanischer Aenderungen (z. B. bei der Schallbewegung als Function der Dichtigkeit des Gases) angesehen werden konnte. Allerdings konnten die im Werthe des Ergals vorkommenden physikalischen Constanten, wie die Dichtigkeit, die Elasticitätscoefficienten u. a. m. mit der Temperatur variiren, und in diesem Sinne war jene Grösse allerdings schon eine Function der Temperatur. Dabei blieb aber die im Werthe jedes Ergals vorkommende Integrationsconstante vollkommen willkürlich für jede neue Temperatur zu bestimmen, und man konnte die Uebergänge von einer zur andern Temperatur nicht machen. Wie dies zu thun sei, ergibt sich indessen leicht aus den von Hrn. CLAUSIUS aufgestellten beiden Grundgleichungen der Thermodynamik.

Derselbe hat sich zunächst in den von ihm veröffentlichten Abhandlungen auf die Fälle beschränkt, wo der Zustand des Körpers durch die Temperatur und nur einen andern Parameter bedingt ist. Der Ausdruck des Gesetzes für den Fall, wo verschiedenartige Aenderungen eintreten können, indem der Zustand des Körpers von mehreren andern Parametern neben der Temperatur bedingt ist, ist leicht nach denselben Principien zu bilden, wie der für einen einzigen. Ich werde die absolute Temperatur im Folgenden mit \mathcal{S} , die den Zustand des Körpers definirenden, von einander und von der Temperatur unabhängigen Parameter aber mit p , bezeichnen. Ihre Anzahl muss endlich, kann übrigens beliebig gross sein.

Hr. CLAUSIUS braucht zur Darstellung seiner allgemeinen Gesetze zwei Functionen der Temperatur und des einen von ihm beibehaltenen Parameters, welche er die Energie U und die Entropie S nennt. Beide sind aber nicht von einander unabhängig, sondern durch die Differentialgleichung:

$$\frac{\partial S}{\partial \mathcal{S}} = \frac{1}{\mathcal{S}} \cdot \frac{\partial U}{\partial \mathcal{S}},$$

mit einander verbunden. Es wird sich zeigen, dass diese beiden durch Differentialquotienten des als Function der Temperatur vollständig bestimmten Ergals dargestellt werden können, so dass die thermodynamischen Gleichungen nicht mehr zwei Functionen der Variablen, sondern nur noch eine, nämlich das Ergal erfordern.

Die von Hrn. CLAUSIUS in seinen Gleichungen mit W bezeichnete Function fällt mit dem Ergal zusammen, so lange die Temperatur sich nicht ändert; bei veränderlicher Temperatur aber ist sie überhaupt keine eindeutige Function der Temperatur und der Parameter mehr. Was Hr. G. KIRCHHOFF (l. c.) »Wirkungsgrösse« genannt hat, ist die Function U .

Ich nehme zunächst ein beliebig zusammengesetztes System von Massen an, welche alle dieselbe Temperatur \mathfrak{S} haben, und alle auch immer die gleichen Temperaturänderungen erleiden. Der Zustand des Systems sei durch \mathfrak{S} und eine Anzahl von unabhängigen Parametern p , vollständig bestimmt.

Ich bezeichne, wie Hr. CLAUSIUS, die bei einer verschwindend kleinen Aenderung im Zustande des Körpers hinzutretende Wärmemenge mit dQ , die innere Energie mit U . Das Gesetz von der Constanz der Energie erhält dann die Form:

$$\mathfrak{J} \cdot dQ = \frac{\partial U}{\partial \mathfrak{S}} \cdot d\mathfrak{S} + \sum_a \left\{ \left(\frac{\partial U}{\partial p_a} + P_a \right) dp_a \right\} \dots \dots \dots \left. \right\} 1.$$

Hierin bezeichnet \mathfrak{J} das mechanische Aequivalent der Wärmeinheit und $P_a \cdot dp_a$ die ganze bei der Aenderung dp_a zu erzeugende, frei verwandelbare Arbeit, welche theils auf die Körper der Umgebung übertragen, theils in lebendige Kraft der Massen des Systems verwandelt werden kann. Diese letztere ist eben auch als eine den inneren Veränderungen des Systems gegenüberstehende äussere Arbeit zu betrachten.

Der zweite Satz der mechanischen Wärmetheorie sagt aus, dass:

$$\int \frac{dQ}{\mathfrak{S}} \cdot d\mathfrak{S} = 0,$$

wenn der Endzustand des Körpers wieder derselbe ist, wie der Anfangszustand war, und die Reihe der Veränderungen, die der Körper durchgemacht hat, vollkommen reversibel ist. Letztere Bedingung fordert für ein Körpersystem, dessen Theile unter einander immer gleiche Temperatur haben, nur, dass keine neue Wärme auf Kosten anderer Energieformen erzeugt werden dürfe. Obige Forderung kann nicht erfüllt werden,

wenn nicht unter den genannten Bedingungen $\frac{1}{\mathfrak{S}} \cdot dQ$ das Differential einer eindeutigen, nur von der Temperatur und dem Zustande des

Körpers, d. h. von den Parametern p_a abhängigen Function ist, welche Hr. CLAUSIUS für einen Parameter »Entropie« genannt und mit S bezeichnet hat.

Also

$$\frac{1}{\mathfrak{S}} \cdot dQ = dS = \frac{\partial S}{\partial \mathfrak{S}} \cdot d\mathfrak{S} + \sum_a \left\{ \frac{\partial S}{\partial p_a} \cdot dp_a \right\} \dots \dots \dots \left. \right\} I_a$$

Aus I und I_a folgt:

$$\mathfrak{J} \cdot \frac{\partial S}{\partial \mathfrak{S}} = \frac{1}{\mathfrak{S}} \cdot \frac{\partial U}{\partial \mathfrak{S}}$$

$$\mathfrak{J} \cdot \frac{\partial S}{\partial p_a} = \frac{1}{\mathfrak{S}} \left[\frac{\partial U}{\partial p_a} + P_a \right]$$

Daraus folgt:

$$P_a = \frac{\partial}{\partial p_a} [\mathfrak{J} \cdot \mathfrak{S} \cdot S - U] \dots \dots \dots \left. \right\} I_b$$

Ferner

$$\mathfrak{J} \cdot \frac{\partial^2 S}{\partial \mathfrak{S} \cdot \partial p_a} = \frac{1}{\mathfrak{S}} \cdot \frac{\partial^2 U}{\partial \mathfrak{S} \cdot \partial p_a} = \frac{1}{\mathfrak{S}} \left[\frac{\partial^2 U}{\partial \mathfrak{S} \cdot \partial p_a} + \frac{\partial P_a}{\partial \mathfrak{S}} \right] - \frac{1}{\mathfrak{S}^2} \left[\frac{\partial U}{\partial p_a} + P_a \right] \left. \right\} I_c$$

Aus der letzten Gleichung folgt wiederum:

$$\mathfrak{S} \cdot \frac{\partial P_a}{\partial \mathfrak{S}} = \frac{\partial U}{\partial p_a} + P_a \dots \dots \dots \left. \right\} I_d$$

Wenn wir setzen

$$\mathfrak{F} = U - \mathfrak{J} \cdot \mathfrak{S} \cdot S \dots \dots \dots \left. \right\} I_e$$

so ist \mathfrak{F} , wie U und S es sind, eine eindeutige Function der Grössen p_a und \mathfrak{S} . Die Functionen U und S , welche nur durch die Grössen ihrer Differentialquotienten definirt sind, enthalten jede eine willkührliche additive Constante. Wenn wir diese mit α und β bezeichnen, folgt, dass in der Function \mathfrak{F} ein additives Glied von der Form

$$[\alpha - \beta \cdot \mathfrak{J} \cdot \mathfrak{S}]$$

willkürlich bleibt; sonst ist diese Function \mathfrak{F} durch die Gleichung I_e vollständig definirt.

Die Gleichungen I_b gehen dadurch in die Form über:

$$P_a = - \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial p_a} \dots \dots \dots \left. \right\} I_f$$

d. h. bei allen in constant bleibender Temperatur vorgehenden Uebergängen stellt die Function \mathfrak{F} den Werth der potentiellen Energie oder des Ergals dar.

Durch Differentiation der Gleichung I_e nach \mathfrak{S} erhält man:

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mathfrak{S}} = \frac{\partial U}{\partial \mathfrak{S}} - \mathfrak{J} \cdot S - \mathfrak{J} \cdot \mathfrak{S} \cdot \frac{\partial S}{\partial \mathfrak{S}}$$

Da aber, wie bei I_1 schon bemerkt,

$$\mathfrak{J} \cdot \frac{\partial S}{\partial \mathfrak{S}} = \frac{1}{\mathfrak{S}} \cdot \frac{\partial U}{\partial \mathfrak{S}}$$

so reducirt sich unsere Gleichung auf:

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mathfrak{S}} = -\mathfrak{J} \cdot S, \dots \dots \dots \left. \right\} I_6$$

woraus durch Berücksichtigung von I_1 sogleich folgt:

$$U = \mathfrak{F} - \mathfrak{S} \cdot \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mathfrak{S}} \dots \dots \dots \left. \right\} I_7$$

Diese beiden Gleichungen ergeben also die Werthe der beiden Functionen U und S (Energie und Entropie nach CLAUSIUS) ausgedrückt durch Differentialquotienten von \mathfrak{F} .

Aus der letzteren folgt:

$$\frac{\partial U}{\partial \mathfrak{S}} = -\mathfrak{S} \cdot \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \mathfrak{S}^2} = \mathfrak{J} \cdot \mathfrak{S} \cdot \frac{\partial S}{\partial \mathfrak{S}}$$

Dies ist die oben schon besprochene Verbindung durch eine Differentialgleichung zwischen den Functionen S und U , die also durch unsere Darstellung derselben mittels der Function \mathfrak{F} unmittelbar erfüllt ist.

Bei constant erhaltenen Parametern p_a ergibt Gleichung 1

$$\mathfrak{J} \cdot dQ = \frac{\partial U}{\partial \mathfrak{S}} \cdot d\mathfrak{S}.$$

Die Grösse $\frac{\partial U}{\partial \mathfrak{S}}$ stellt also auch in unserem verallgemeinerten

Falle die Wärmecapacität des Systems bei constanten Parametern vor (berechnet für die sämtlichen ihm angehörigen Massen zusammengekommen). Wir wollen diese mit Γ bezeichnen. Dann ist also

$$\mathfrak{J} \cdot \Gamma = -\mathfrak{S} \cdot \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \mathfrak{S}^2} \dots \dots \dots \left. \right\} I_8$$

Da Γ wie \mathfrak{S} eine nothwendig positive Grösse ist, so folgt hieraus, dass $\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \mathfrak{S}^2}$ nothwendig negativ sei, und dass also die Grössen $\left(-\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mathfrak{S}}\right)$ und $\left(\mathfrak{F} - \mathfrak{S} \cdot \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mathfrak{S}}\right)$ bei steigender Temperatur und unveränderten Parametern zu positiv steigenden Werthen fortschreiten müssen. Es sind dies die Grössen $(\mathfrak{J}S)$ und U .

Es ergibt sich weiter zur Berechnung der Werthe von \mathfrak{F} bei steigenden Temperaturen und unveränderten Parametern, dass

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \mathfrak{S}^2} = -\mathfrak{J} \frac{\partial S}{\partial \mathfrak{S}} = -\mathfrak{J} \frac{1}{\mathfrak{S}} \cdot \Gamma.$$

Da andererseits

$$\vartheta \cdot \frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \vartheta^2} = \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left[\vartheta \cdot \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \vartheta} - \mathfrak{F} \right] = -\mathfrak{J}\Gamma,$$

so ergibt sich durch eine einfache Quadratur für den Unterschied zweier Werthe von \mathfrak{F} , die demselben Werthsysteme der Parameter, aber zwei verschiedenen durch die Indices 1 und 0 unterschiedenen Temperaturen angehören, dass

$$\mathfrak{F}_1 - \mathfrak{F}_0 = \mathfrak{J} \left\{ (\vartheta_0 - \vartheta_1) S_0 + \int_{\vartheta_0}^{\vartheta_1} \Gamma \left(1 - \frac{\vartheta_1}{\vartheta} \right) d\vartheta \dots \dots \right\} I_k$$

Die willkürlich zu wählenden Werthe von \mathfrak{F}_0 und S_0 bilden die oben erwähnten beiden willkürlichen Constanten.

Innerhalb solcher Temperaturintervalle, in denen Γ als constant angesehen werden kann, wäre

$$\mathfrak{F}_1 - \mathfrak{F}_0 = \mathfrak{J} (\Gamma - S_0) (\vartheta_1 - \vartheta_0) - \mathfrak{J} \cdot \Gamma \cdot \vartheta_1 \cdot \log \cdot \left(\frac{\vartheta_1}{\vartheta_0} \right) \dots \dots \left\{ I_1. \right.$$

Hieraus geht hervor, dass der Werth von \mathfrak{F}_1 auch für den absoluten Nullpunkt der Temperatur, $\vartheta = 0$, endlich bleiben würde, auch wenn die Werthe von Γ bis dahin endlich bleiben, während der Werth von

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \vartheta} = -\mathfrak{J} \cdot S_1$$

an der Grenze $\vartheta = 0$ unendlich werden würde, wenn nicht Γ bezogen auf absolute Temperatur an dieser Grenze verschwindend klein wird. Dagegen wird das Product $(\vartheta_1 \cdot S_1)$ auch bei endlichem Γ an der Grenze: $\vartheta = 0$ gleich Null.

Für die Berechnung der Arbeit von physikalischen Vorgängen hat die Unbestimmtheit dieser beiden Constanten keinen Nachtheil, da wir immer nur mit den Differenzen der Arbeitswerthe zwischen verschiedenen Zuständen und Temperaturen des Körpers zu thun haben. Da die Grösse S , die ihren Dimensionen nach einer Wärmecapacität entspricht, mit jeder dem Systeme zugeführten Wärmemenge wächst, so wollen wir aber im Folgenden immer eine solche Wahl des Werthes S_0 voraussetzen, dass bei jedem erreichbaren Kältegrad der Werth von S positiv bleibe. Ich werde deshalb auch das Zeichen $\mathfrak{J} \cdot S$, als einer wesentlich positiven Grösse statt des negativ bezeichneten Werthes $\left(-\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \vartheta} \right)$ zu gebrauchen fortfahren.

Nachdem die Werthe \mathfrak{F}_0 und S_0 für einen als normalen Anfangspunkt gewählten Zustand des Körpers festgesetzt sind: sind, wie das Vorige ergibt, alle Werthe von \mathfrak{F} bestimmbar, wenn man für ein

Werthsystem der Parameter die Kapazität Γ kennt, und für jede constante Temperatur die Arbeit zwischen diesem und jedem andern Werthsystem berechnen kann.

Die Function \mathfrak{F} fällt, wie wir gesehen haben, für isotherme Veränderungen mit dem Werthe der potentiellen Energie für die unbeschränkt verwandelbaren Arbeitswerthe zusammen. Ich schlage deshalb vor, diese Grösse die freie Energie des Körpersystems zu nennen.

Die Grösse

$$U = \mathfrak{F} - \mathcal{D} \cdot \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mathcal{S}} = \mathfrak{F} + \mathcal{J} \cdot \mathcal{D} \cdot S$$

könnte, wie bisher, als die gesammte (innere) Energie bezeichnet werden; die etwa vorhandene lebendige Kraft der Massen des Systems bleibt von \mathfrak{F} wie von U ausgeschlossen, so weit sie zu den frei verwandelbaren Arbeitsäquivalenten gehört, und nicht zu Wärme geworden ist. Dann könnte man die Grösse

$$U - \mathfrak{F} = -\mathcal{D} \cdot \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mathcal{S}} = \mathcal{J} \cdot \mathcal{D} \cdot S$$

als die gebundene Energie bezeichnen.

Vergleicht man den Werth der gebundenen Energie

$$U - \mathfrak{F} = \mathcal{J} \cdot \mathcal{D} \cdot S$$

mit der Gleichung 1,

$$dQ = \mathcal{D} \cdot dS,$$

so ergibt sich, dass die gebundene Energie das mechanische Aequivalent derjenigen Wärmemenge darstellt, die bei der Temperatur \mathcal{D} in den Körper eingeführt werden müsste, um den Werth S seiner Entropie hervorzubringen.

Zu bemerken ist, dass alle diese Werthe von U , \mathfrak{F} , S nur die Ueberschüsse derselben über die entsprechenden Werthe des Normalzustandes darstellen, von dem man als Anfangspunkt bei der Berechnung derselben ausgegangen ist, da uns noch die Thatsachen mangeln, um bis auf den absoluten Nullpunkt der Temperatur zurückgehen zu können.

Wir bedürfen schliesslich in diesem Gebiete noch eines Ausdrucks, um das, was die theoretische Mechanik bisher als lebendige Kraft oder actuelle Energie bezeichnet hat, deutlich zu unterscheiden von den Arbeitsäquivalenten der Wärme, die doch auch grösstentheils als lebendige Kraft unsichtbarer Molecularbewegungen aufzufassen sind. Ich möchte vorschlagen, erstere als »die lebendige Kraft geordneter Bewegung« zu bezeichnen. Geordnete Bewegung nenne ich eine solche, bei welcher die Geschwindigkeitscomponenten der bewegten Massen als differenzirbare Functionen der Raumcoordinaten

angesehen werden können. Ungeordnete Bewegung dagegen wäre eine solche, bei welcher die Bewegung jedes einzelnen Theilchens keinerlei Art von Aehnlichkeit mit der seiner Nachbarn zu haben brauchte. Wir haben allen Grund zu glauben, dass die Wärmebewegung von letzterer Art ist, und man dürfte in diesem Sinne die Grösse der Entropie als das Maass der Unordnung bezeichnen. Für unsere, dem Molecularbau gegenüber verhältnissmässig groben Hilfsmittel ist nur die geordnete Bewegung wieder in andere Arbeitsformen verwandelbar.¹

§. 2.

Die Arbeitsleistungen ausgedrückt durch die freie Energie.

Nachdem somit festgestellt ist, wie die Function \mathfrak{F} zu bilden, und wie aus ihr die beiden Functionen U und S abzuleiten sind, ist es leicht auch die beiden andern in den CLAUSIUS'schen Gleichungen vorkommenden, nicht mehr allgemein integrierbaren Grössen dW und dQ auszudrücken.

Zur Abkürzung der Bezeichnung wollen wir die Aenderungen, die eine beliebige Function der Coordinaten erleidet, wenn die Parameter p_a , aber nicht die Temperatur variiren, mit dem Zeichen δ anzeigen, die vollständige Variation aber, wo auch die Temperatur variirt, mit d . Für eine beliebige Function ϕ der p_a und des \mathcal{S} , wäre also

$$\delta\phi = \sum_a \left[\frac{\partial\phi}{\partial p_a} \delta p_a \right]$$

$$d\phi = \delta\phi + \frac{\partial\phi}{\partial \mathcal{S}} d\mathcal{S}$$

Demnach ist die frei verwandelbare äussere Arbeit

$$dW = \sum (P_a \cdot dp_a) = -\delta\mathfrak{F}$$

$$= -d\mathfrak{F} + \frac{\partial\mathfrak{F}}{\partial \mathcal{S}} \cdot d\mathcal{S} = -d\mathfrak{F} - \mathfrak{J} \cdot S \cdot d\mathcal{S} \dots \dots \dots \left. \right\} I_1$$

Die gleichzeitig einströmende Wärme wäre nach Gleichung I

$$\mathfrak{J} \cdot dQ = dU - \delta\mathfrak{F}$$

oder mit Benutzung des in I_1 gefundenen Werthes von U

$$\mathfrak{J} \cdot dQ = d\mathfrak{F} - d \left[\mathcal{S} \cdot \frac{\partial\mathfrak{F}}{\partial \mathcal{S}} \right] - \delta\mathfrak{F}$$

$$= -\mathcal{S} \cdot d \left[\frac{\partial\mathfrak{F}}{\partial \mathcal{S}} \right] = \mathcal{S} \mathfrak{J} \cdot dS \dots \dots \dots \left. \right\} I_1$$

wie es I_1 und I_2 fordern.

¹ Ob eine solche Verwandlung den feinen Structures der lebenden organischen Gewebe gegenüber auch unmöglich sei, scheint mir immer noch eine offene Frage zu sein, deren Wichtigkeit für die Oekonomie der Natur in die Augen springt.

Durch diese Festsetzungen für dQ und dW sind die in 1 und 1_k aufgestellten Grundgleichungen des Systems auch für den Fall mehrerer Parameter identisch erfüllt und damit auch alle aus diesen von Hrn. CLAUSIUS und andern Physikern abgeleiteten Folgerungen.

Was die Kreisprocesse betrifft, so können wir die Arbeit derselben berechnen unter der aus 1_k genommenen Form:

$$dW = -d\mathfrak{F} - \mathfrak{J} \cdot S \cdot d\mathcal{S} \dots \dots \dots \} 1_k$$

Wenn die Reihe der eingeschlagenen Veränderungen von der besonderen Art ist, dass während derselben S als eine eindeutige Function von \mathcal{S} dargestellt werden kann, etwa in der Form:

$$S = \frac{\partial \sigma}{\partial \mathcal{S}}, \dots \dots \dots \} 2$$

wo σ eine Function nur von \mathcal{S} , so ist

$$dW = d\mathfrak{F} - \mathfrak{J} \cdot d\sigma;$$

und da die rechte Seite ein vollständiges Differential ist, ist es auch die linke, folglich für eine in sich zurücklaufende Reihe von Aenderungen:

$$\int dW = 0$$

Hierbei ist also nicht nöthig, dass beim Rückweg genau dieselben Werthsysteme der Parameter p_a für jeden Werth von \mathcal{S} eintreten, wie beim Hinweg, sondern nur, dass für jeden Werth von \mathcal{S} auch immer wieder derselbe Werth von S eintritt. Insofern hat der Kreisprocess ohne Arbeit hier eine grössere Freiheit, als im Fall des einzigen Parameters.

Andererseits zeigt sich hier, dass

$$\int_1^2 dW = \mathfrak{F}_1 - \mathfrak{F}_2$$

auch dann, wenn während der Veränderung die Gleichung 2 bestehen bleibt, und

$$\mathcal{S}_2 = \mathcal{S}_1,$$

aber die Parameter p_a am Ende andere Werthe als am Anfang haben.

Der einfachste Fall der Gleichung 2 ist der der adiabatischen Aenderung

$$S = Const.$$

Dann ist

$$\int_1^2 dW = \mathfrak{F}_1 - \mathfrak{F}_2 + \mathfrak{J} \cdot S (\mathcal{S}_1 - \mathcal{S}_2)$$

Wenn man die im Werthe von \mathfrak{F} und S enthaltene Constante S_0 so wählt, dass der hierin enthaltene Werth $S=0$ wird, so ist ebenfalls einfach die äussere Arbeit durch die Differenz der Werthe von \mathfrak{F} zu

Anfang und Ende der Aenderung gegeben. Nur muss dann aus dem Werthe von \mathfrak{F} noch die Temperatur eliminirt werden mittels der Gleichung:

$$\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mathfrak{S}} = 0.$$

Arbeit kann also, wie Gleichung 1₁ zeigt, auch im Falle mehrerer Parameter durch einen vollständigen Kreisprocess nur geleistet werden, wenn das Integral

$$\int S \cdot d\mathfrak{S} < 0$$

oder

$$\int \mathfrak{S} \cdot dS > 0$$

d. h. das Steigen von \mathfrak{S} muss überwiegend bei kleineren Werthen von S , dagegen das Steigen von S , oder die positiven Werthe von dQ , müssen auf höhere Werthe von \mathfrak{S} fallen. Die Werthe der Parameter können dabei aber jede Art der Aenderung erleiden, welche mit dem für jeden Werth von \mathfrak{S} bestimmten Werthe von S verträglich ist.

Uebergang freier Arbeit in gebundene.

Der Werth der gebundenen Arbeit, den ich mit \mathfrak{G} bezeichnen will, ist:

$$\mathfrak{G} = \mathfrak{J} \cdot \mathfrak{S} \cdot S,$$

ihre Aenderung also:

$$\begin{aligned} d\mathfrak{G} &= \mathfrak{J} \cdot \mathfrak{S} \cdot dS + \mathfrak{J} \cdot S \cdot d\mathfrak{S} \\ &= \mathfrak{J} \cdot dQ + \mathfrak{J} \cdot S \cdot d\mathfrak{S}. \end{aligned}$$

Dagegen

$$\begin{aligned} d\mathfrak{F} &= \delta\mathfrak{F} + \frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mathfrak{S}} \cdot d\mathfrak{S} \\ &= -dW - \mathfrak{J} \cdot S \cdot d\mathfrak{S}. \end{aligned}$$

Das heisst also, \mathfrak{G} wächst erstens regelmässig auf Kosten der hinzugeleiteten Wärme dQ , zweitens bei Temperatursteigerungen auf Kosten der freien Energie um die Grösse $\mathfrak{J} \cdot S \cdot d\mathfrak{S}$. Die freie Energie vermindert sich um diesen letzteren Betrag und um den Betrag der nach aussen geleisteten Arbeit, wie es unmittelbar die Gleichung

$$-\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mathfrak{S}} d\mathfrak{S} = \mathfrak{J} \cdot S \cdot d\mathfrak{S}$$

zeigt. Dadurch erhält die Variation von \mathfrak{F} , die der Variation von \mathfrak{S} entspricht, auch ihre Bedeutung als Arbeitsleistung, und die »Entropie« S erscheint als die Wärmecapacität für die auf Kosten

der freien Energie bei adiabatischem Uebergange erzeugten Wärme.

Bei allen isothermen Veränderungen, wo $d\mathcal{S} = 0$, wird Arbeit nur auf Kosten der freien Energie geleistet. Die gebundene ändert sich dabei auf Kosten der ein- oder austretenden Wärme.

Bei allen adiabatischen Veränderungen, wo $dQ = 0$, wird Arbeit erzeugt auf Kosten der freien, wie der gebundenen Energie.

In allen andern Fällen kann man die Sache so ansehen, dass alle äussere Arbeit auf Kosten der freien Energie geliefert wird, alle Wärmeabgabe auf Kosten der gebundenen und endlich bei jeder Temperatursteigerung im System freie Energie in dem angegebenen Betrage in gebundene übergeht

Das letztere kann nun auch bei den irreversiblen Processen dadurch geschehen, dass freie Energie in lebendige Kraft, und letztere durch reibungsähnliche Vorgänge theilweis oder ganz in Wärme verwandelt wird. Wenn das letztere der Fall ist, wird einfach

$$dQ = dU,$$

also die beim Uebergange von dem durch den Index 1 bezeichneten Anfangszustande zu dem durch 2 bezeichneten Endzustande abgegebene Wärme:

$$\int Q = U_1 - U_2.$$

Dies ist die bisher bei den Untersuchungen über Wärmebindung chemischer Prozesse bestimmte Grösse, wobei man dem Anfangs- und Endzustand gleiche Temperatur gab. Die freie Arbeit beim isothermen Uebergang ist davon wesentlich verschieden, nämlich:

$$W = \mathfrak{F}_1 - \mathfrak{F}_2,$$

und kann also auch nicht, wie ich schon in der Einleitung bemerkt, durch blosse Bestimmung der gesammten Wärmeentwicklung gefunden werden.

Bedingung des Gleichgewichts und Richtung der von selbst eintretenden Aenderungen.

Da bei verschwindend kleinen Aenderungen nur die durch die Variation der Parameter bedingte Grösse $\delta\mathfrak{F}$ für alle Leistungen von frei verwandelbarer Arbeit in Betracht kommt, ganz unabhängig von dem Werthe der gleichzeitig stattfindenden Temperaturänderung $d\mathcal{S}$, so ergibt sich zunächst, dass ohne Zutritt reversibler äusserer Arbeitsäquivalente, zu denen auch die lebendige Kraft geordneter Bewegung gehören würde, ein mit der Zeit δt wachsender positiver Werth von $\delta\mathfrak{F}$ nicht eintreten kann. Es kann unter solchen Bedingungen das

Verhältniss $\frac{\delta\mathfrak{F}}{\delta t}$ nur Null oder negativ sein. Das Beharren in dem ge-

gebenen Zustände würde also gesichert sein, wenn für alle möglicherweise eintretenden Veränderungen der Parameter bei der zeitweiligen Temperatur

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

Wenn durch Steigerung der Temperatur ein Punkt erreicht werden kann, wo $\delta\mathfrak{F}$ durch Null in negative Werthe überzugehen anfängt, so würde bei chemischen Verbindungen hier das Phänomen der Dissociation eintreten. Unterhalb dieses Punktes aber würde mit sinkender Temperatur $\delta\mathfrak{F}$ steigen müssen, d. h. der Differentialquotient

$$\frac{\partial}{\partial \mathfrak{S}} [\delta\mathfrak{F}] = \delta \left[\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mathfrak{S}} \right] = -\mathfrak{J} \cdot \delta S$$

würde negative Werthe, δS also positive haben müssen. Da nun, für $d\mathfrak{S} = 0$,

$$dQ = \mathfrak{S} \cdot dS,$$

so ergibt sich, dass alle chemischen Verbindungen, die bei höherer Temperatur sich dissociiren, wenigstens in den zunächst unter der Dissociationstemperatur gelegenen Theilen der thermometrischen Scala Wärme abgeben müssen, wenn sie sich auf reversiblen Wege bilden, Wärme binden müssen, wenn sie zerlegt werden.

Umgekehrt wird es bei solchen sein, die in der Kälte in ihre Bestandtheile zerfallen, wie z. B. die Lösungen krystallisirbarer Salze.

Mit diesen allgemeinen Folgerungen stimmen in der That die oben erwähnten Beobachtungen an galvanischen Elementen.

Um schliesslich noch einmal die wesentlichen Beziehungen der Funktion \mathfrak{F} , aus denen ihre physikalische Bedeutung und ihre Eigenschaften sich herleiten, zusammenzustellen, so sind dies folgende:

1. Alle äussere reversible Arbeit entspricht der durch die Aenderung der Parameter bedingten Aenderung der Funktion \mathfrak{F}

$$dW = -\delta\mathfrak{F}$$

2. Der Differentialquotient $\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mathfrak{S}}$ kann sich nur verändern durch

Zuleitung von neuer Wärme dQ . Unter »neuer Wärme« verstehe ich solche, die entweder aus den Körpern der Umgebung zugeleitet oder durch Ueberführung frei verwandelbarer Arbeitsäquivalente in Wärme neu erzeugt ist:

$$d \left[\frac{\partial \mathfrak{F}}{\partial \mathfrak{S}} \right] = -\frac{1}{\mathfrak{S}} \cdot \mathfrak{J} \cdot dQ$$

Hierbei ist zu bemerken, dass bei Verwandlung von dW in Wärme dQ

$$dW = \mathfrak{J} \cdot dQ$$

3. Der Differentialquotient

$$\frac{\partial^2 \mathfrak{F}}{\partial \mathfrak{S}^2} = -\mathfrak{J} \cdot \frac{1}{\mathfrak{S}} \cdot \Gamma$$

ist nothwendig stets negativ.

Dass Γ nothwendig positiv sei, wird in allen thermodynamischen Untersuchungen stillschweigend vorausgesetzt, ist aber wesentliche Bedingung dafür, dass nur der Uebergang von Wärme aus höherer in niedere Temperatur Arbeit erzeugen könne.

Was die Beziehungen mehrerer verschieden temperirter Körper oder Körpersysteme zu einander betrifft, so ist die Function \mathfrak{F} eines jeden einzelnen gänzlich unabhängig von denen der anderen. Ihre Beziehungen zu einander sind nur dadurch gegeben, dass sie sich reversible Energie und Wärme gegenseitig mittheilen können, und dass bei reversiblen Processen beide Quanta in unveränderter Grösse übergehen; bei irreversiblen kann, wie schon bemerkt, Arbeit in Wärme übergehen. Für solche Uebergänge kommt noch die neue Bedingung der Reversibilität hinzu, dass der Uebergang von Wärme nur zwischen gleich temperirten Körpern erfolgen darf. In allen diesen Beziehungen ändert sich nichts durch die hier ausgeführte Verallgemeinerung und veränderte Ausdrucksweise der Principien.
