

# Untersuchungen über die Grundlagen der Thermodynamik.

Von

C. CARATHÉODORY in Hannover.

## Inhalt.

	Seite
Einleitung . . . . .	355
1. Definitionen . . . . .	357
2. Axiome . . . . .	362
3. Einfache Systeme . . . . .	364
4. Hilfssatz aus der Theorie der Pfaffschen Gleichungen . . . . .	369
5. Normierung der Koordinaten eines einfachen Systems . . . . .	370
6. Bedingungen für das thermische Gleichgewicht . . . . .	372
7. Absolute Temperatur . . . . .	374
8. Entropie . . . . .	376
9. Irreversible Zustandsänderungen . . . . .	377
10. Möglichkeit der experimentellen Bestimmung der Energie, Entropie und absoluten Temperatur . . . . .	378
11. Praktische Bestimmung von $\epsilon$ und $\eta$ . . . . .	382
12. Kristallinische Medien . . . . .	384
13. Bemerkungen über die Tragweite der thermodynamischen Sätze . . . . .	384

## Einleitung.

Zu den bemerkenswertesten Ergebnissen der Forschung des letzten Jahrhunderts über Thermodynamik muß wohl die Erkenntnis gezählt werden, daß sich diese Disziplin frei von jeder Hypothese begründen läßt, die man nicht experimentell verifizieren kann. Der Standpunkt, auf welchen sich die meisten Autoren seit fünfzig Jahren nach den großen Entdeckungen von R. Mayer, den Messungen von Joule und den grundlegenden Arbeiten von Clausius und von W. Thomson stellen, ist etwa folgender:

Es gibt eine physikalische Größe, die mit den mechanischen Größen (Masse, Kraft, Druck usw.) nicht identisch ist, deren Änderungen man durch kalorimetrische Messungen bestimmen kann und die man Wärme

nennt. Die Wärme hat die Eigenschaft, unter gewissen Umständen mit gewöhnlicher mechanischer Arbeit vergleichbar zu sein, und geht ferner, wenn zwei Körper von verschiedener Temperatur sich berühren, immer vom wärmeren zum kälteren über, aber nie umgekehrt.

Obgleich nun über das Wesen der Wärme keine anderen Voraussetzungen gemacht wurden, konnte eine Theorie aufgebaut werden, die sämtlichen Resultaten der Erfahrung gerecht wird. Das Verständnis dieser Theorie wurde später durch die Einführung eines neuen Begriffes erleichtert, dessen Wichtigkeit für die ganze Physik sich allmählich herausgestellt hatte, der Energie. Diese physikalische Größe hat die Eigenschaft, nur von dem augenblicklichen Zustande der verschiedenen betrachteten Substanzen abzuhängen, ein Vorzug, der der Wärme nicht zukam.

Der erste Hauptsatz der Wärmetheorie gestaltete sich jetzt zu einer *Definition der Energie* und besagte, daß diese Größe in jedem konkreten Falle mit Hilfe von mechanischen und kalorimetrischen Messungen bestimmt werden kann.

Nun haben aber verschiedene Autoren schon bemerkt, daß diese Auffassung eine Überbestimmtheit in sich birgt. \*) *Man kann die ganze Theorie ableiten, ohne die Existenz einer von den gewöhnlichen mechanischen Größen abweichenden physikalischen Größe, der Wärme, vorauszusetzen.*

Dieses in allen Einzelheiten möglichst klar darzulegen ist der Zweck der vorliegenden Arbeit. Man kann natürlich eine physikalische Theorie auf sehr verschiedenen Wegen auseinandersetzen. Ich habe eine Anordnung der Schlüsse gewählt, die möglichst wenig von den klassischen Beweisen abweicht und zugleich den Parallelismus erkennen läßt, der notwendig zwischen den Behauptungen der Theorie und den Bildern, welche die wirklich ausgeführten Messungen liefern, existieren muß.

Das wesentliche Merkmal der hier gegebenen Darstellung beruht darauf, daß die Begriffe „adiabatisch“ und „adiabatisch isoliert“ nicht wie üblich auf den Begriff der Energie zurückgeführt, sondern durch physikalische Eigenschaften definiert werden. Dann kann man das Axiom des ersten Hauptsatzes so aussprechen, daß es genau der Jouleschen Versuchsanordnung entspricht, wenn man das hierzu benutzte Kalorimeter als ein adiabatisch isoliertes System ansieht.

Für das Axiom des zweiten Hauptsatzes habe ich eine Definition gewählt, die der Planckschen sehr verwandt ist; nur mußte letztere in geeigneter Weise modifiziert werden, um die Tatsache zu berücksichtigen,

---

\*) Encyclopädie der mathem. Wiss. V 3. Bryan, Thermodynamik p. 81. J. Perrin, Le contenu essentiel des principes de la thermodynamique. Bullet. de la soc. franç. de philos. T. VI, 1906, p. 81.

daß Wärme und Wärmemenge in unserer Darstellungsweise noch gar nicht definiert sind.

Die Bedingungen, unter welchen eine adiabatische Zustandsänderung reversibel ist, oder vielmehr ein System hinreichender Bedingungen, damit dies der Fall sei, habe ich ausführlich untersucht. So kam ich zu der Definition von gewissen thermodynamischen Systemen, die man „einfach“ nennen kann, weil sie sich genau so behandeln lassen wie die einfachsten Systeme, die in der Thermodynamik bekannt sind. Diese Bezeichnung weicht von derjenigen ab, die Bryan in seinem oben zitierten Encyclopädieartikel\*) eingeführt hatte.

Endlich mußte, um von Anfang an Systeme von beliebig vielen Freiheitsgraden behandeln zu können, statt des Carnotschen Kreisprozesses, der sonst immer gebraucht wird, aber nur für Systeme mit zwei Graden der Freiheit anschaulich und leicht zu beherrschen ist, ein Satz aus der Theorie der Pfaffschen Differentialgleichungen benutzt werden, für welchen ein einfacher Beweis im vierten Abschnitte gegeben ist.

Zum Schluß möchte ich noch darauf aufmerksam machen, daß der Begriff der Temperatur nicht von vornherein unter die Koordinaten aufgenommen wurde, sondern erst als eine Folge von gewissen Bedingungsgleichungen, welche pag. 372 aufgestellt werden, anzusehen ist. Die Gründe, warum diese Auffassung der Temperatur hier bevorzugt wurde, sind im Schlußabschnitte kurz angedeutet worden, sie entspringen aus gewissen Überlegungen, zu denen die Strahlungserscheinungen Anlaß geben.

## 1. Definitionen.

In der folgenden Untersuchung handelt es sich um die Beschreibung der thermischen Eigenschaften von Systemen, die aus verschiedenen chemischen Substanzen bestehen.

Die allgemeinen Prinzipien, nach welchen wir diese Beschreibung erreichen wollen, kommen aber schon in ihrer vollen Allgemeinheit zum Vorschein, wenn wir, um uns kürzer zu fassen, das Problem spezialisieren und dieselben Voraussetzungen machen wie etwa Gibbs im ersten Teile seiner grundlegenden Abhandlung „On the equilibrium of heterogeneous substances“.\*\*)

Wie man dann auch weitere Fragen mit diesen selben Prinzipien behandeln kann, werden wir am Ende der Arbeit andeuten.

Mit dem oben genannten Autor wollen wir also postulieren\*\*\*), daß

\*) a. a. O. p. 80.

\*\*\*) J. W. Gibbs: Scientific Papers Vol. I, p. 55.

\*\*\*) a. a. O. p. 62.

Systeme  $S$  vorliegen, die jedesmal, wenn sie sich im Gleichgewichte befinden, aus einer endlichen Anzahl  $\alpha$  flüssiger oder gasförmiger homogener Medien — den „Phasen“

$$\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_\alpha$$

des Systems — bestehen, und daß außerdem Fernkräfte wie die Schwere sowie auch elektromagnetische und Kapillarkräfte zu vernachlässigen sind. \*)

Die Systeme  $S$ , die wir betrachten, werden nun dadurch *definiert*, daß wir ihnen gewisse „Zeichen“ zuordnen, deren Gesamtheit das System vollständig charakterisieren soll.

Wir betrachten zu diesem Zwecke irgend eine Gleichgewichtslage von  $S$  und fassen ihre Phasen

$$\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_\alpha$$

nach einander ins Auge. Jeder dieser Phasen  $\varphi_i$  ordnen wir zwei Arten von Zeichen zu: einerseits gewisse *Merkmale*, durch welche qualitativ die chemische Zusammensetzung von  $\varphi_i$  festgelegt wird, so daß also die verschiedenen Substanzen und Verbindungen, die in  $\varphi_i$  vorkommen, aufgezählt werden, andererseits *Zahlen*, die man durch *Messungen* erhält. Diese Zahlen stellen folgende Größen dar:

- a) das Gesamtvolumen  $V_i$  der Phase  $\varphi_i$ ,
- b) den Druck  $p_i$ , den die betrachtete Phase auf die sie berührenden Körper ausübt,
- c) die Mengen

$$m_{1i}, m_{2i}, \dots, m_{\beta i}$$

der verschiedenen Substanzen und Verbindungen, die in jeder Volumeneinheit von  $\varphi_i$  auftreten.

Besteht z. B. die erste Phase  $\varphi_1$  aus einer Lösung von Kochsalz in Wasser, so wäre eine bestimmte Gleichgewichtslage dieser Phase durch die Zahlen  $V_1, p_1$  und eine symbolische Gleichung wie

$$(1) \quad \varphi_1 = m_{11} H_2 O + m_{21} NaCl$$

für unsere Theorie vollständig charakterisiert.

Durch symbolische Gleichungen wie (1) und die Gesamtheit der Zahlen

$$(2) \quad V_i, p_i, m_{\alpha i} \quad \begin{array}{l} i = 1, 2, \dots, \alpha, \\ \alpha = 1, 2, \dots, \beta \end{array}$$

werden nun zwar sämtliche Phasen  $\varphi_i$  einzeln charakterisiert, das ganze System  $S$  dagegen noch nicht; wir müssen zu diesem Zwecke die Eigenschaften von  $S$  berücksichtigen, die durch die Berührung der verschiedenen Phasen untereinander resp. mit den Wänden der sie enthaltenden Gefäße entstehen.

\*) Die Folgen dieser beiden letzten Voraussetzungen kommen erst im zweiten Paragraphen zum Vorschein.

Dabei setzen wir die Masse dieser Wände als so klein voraus, daß unsere späteren Resultate nicht durch die Tatsache beeinträchtigt werden, daß wir die Wände selbst nicht unter den Phasen  $\varphi_i$  aufgenommen haben. Bei einer allgemeineren Theorie, bei welcher auch feste isotrope und kristallinische Körper unter den Phasen vorkommen können, würde diese Beschränkung von selbst fallen.

Die physikalischen Eigenschaften der Wände der Gefäße, welche eine oder mehrere Phasen enthalten, sind nun sehr verschiedenartiger Natur.

Ein solches Gefäß  $\Gamma$  kann z. B. die Eigenschaft haben, daß die innerhalb  $\Gamma$  sich befindenden Phasen im Gleichgewichte bleiben und die für diese Phasen aufgestellten Zahlen (2) ihren Wert beibehalten, wenn man die außerhalb des Gefäßes sich befindenden Körper irgendwie unter der einzigen beschränkenden Bedingung verändert, daß  $\Gamma$  in Ruhe bleiben soll und seine ursprüngliche Gestalt beibehält. Eine „Thermosflasche“ wäre ein handgreifliches Beispiel eines derartigen Gefäßes. Ich will aber ausdrücklich noch betonen, daß die Wände von  $\Gamma$  nicht starr zu sein brauchen, ja daß man ein vollkommen deformierbares Gefäß  $\Gamma$  sich denken kann, welches die oben erklärten Eigenschaften besitzt; nur müssen dann die Veränderungen der außerhalb  $\Gamma$  sich befindenden Körper auf solche beschränkt werden, bei denen die auf  $\Gamma$  ausgeübten Drucke derart sind, daß es sich nicht deformiert.

Ein mit diesen Eigenschaften ausgestattetes Gefäß soll „*adiabatisch*“ genannt werden und die in ihm enthaltenen Phasen sind „*adiabatisch isoliert*“.

Berühren sich zwei Phasen  $\varphi_1$  und  $\varphi_2$  längs einer starren adiabatischen Wand, so wird nach Analogie mit dem Vorhergehenden keine Bedingungsgleichung zwischen  $V_1, p_1, m_{x1}$  und  $V_2, p_2, m_{x2}$  wegen dieser Berührung entstehen; zwei beliebige Gleichgewichtslagen für die auf beiden Seiten der Wand sich befindenden Phasen von  $S$  können m. a. W. koexistieren.

Bei anderen starren Wänden kommt es aber vor, daß Gleichgewicht überhaupt nur dann bestehen kann, wenn eine oder mehrere Relationen der Form

$$(3) \quad F(V_1, p_1, m_{x1}; V_2, p_2, m_{x2}) = 0$$

erfüllt sind. Man sagt dann, daß die Wand „*durchlässig*“ ist. Eine Wand kann entweder nur „*für Wärme*“ durchlässig sein oder auch außerdem für einige der chemischen Substanzen, die sie berühren, oder es liegen noch kompliziertere Verhältnisse vor. Was unter jedem dieser verschiedenen Ausdrücke gemeint ist, muß jedesmal genau *definiert* werden, indem man jedesmal *experimentell* die Bedingungsgleichungen der Form (3) aufstellt, welche die thermodynamischen Eigenschaften der zu untersuchenden Wand beschreiben. Bei nicht starren Wänden kommt noch



hinzu. Die Funktionen  $G_i$  sollen derart gewählt sein, daß, wenn man die  $c_i$  innerhalb der in der Praxis vorkommenden Grenzen variiert und zugleich die Bedingungen (5) berücksichtigt, eine *eindeutige* Beziehung zwischen den möglichen Wertsystemen für

$$c_0, c_1, \dots, c_{n+\lambda}$$

und den ihnen entsprechenden

$$x_0, x_1, \dots, x_n$$

bestehe. Dazu ist notwendig (aber nicht hinreichend), daß die Funktionaldeterminante

$$\frac{\partial(G_0, G_1, \dots, G_n; F_1, F_2, \dots, F_\lambda)}{\partial(c_0, c_1, \dots, c_{n+\lambda})}$$

für sämtliche in Betracht kommende Werte von  $c_i$  von Null verschieden sei.\*) Daher kann man hier das Gleichungssystem (5), (6) nach den  $c_i$  auflösen und die  $c_i$  als Funktionen

$$(7) \quad c_i = c_i(x_0, x_1, \dots, x_n)$$

betrachten, die in (5) eingesetzt dieses Gleichungssystem identisch befriedigen.

Durch die eindeutige Beziehung zwischen den verschiedenen möglichen Gleichgewichtslagen von  $S$  und den Wertsystemen der Zahlenreihe

$$(8) \quad x_0, x_1, \dots, x_n$$

haben wir die Mittel gewonnen, um diese Gleichgewichtslagen untereinander zu vergleichen und sie durch „allgemeine Koordinaten“ analog denen, die in der Mechanik gebraucht werden, darzustellen.

Jedem Wertsysteme der Zahlen (8) entspricht, wie man sagt, ein „Zustand“ des Systems  $S$ , und wir wollen für die Zahlen  $x_i$  selbst den Namen „Zustandskoordinaten“ einführen.

Es ist bequem, um die Sprache der Geometrie im Folgenden gebrauchen zu können, die Zustandskoordinaten als cartesische Koordinaten eines  $(n + 1)$ -dimensionalen Raumes anzusehen; dann entspricht jedem Zustande von  $S$  ein Punkt dieses mehrdimensionalen Raumes, und die Gesamtheit der in Betracht kommenden Gleichgewichtslagen ist auf ein gewisses Gebiet  $G$  dieses Raumes *eindeutig* abgebildet.

Es gilt der folgende, das Frühere zusammenfassende Satz:

Definition II. *Zur Charakterisierung der Gleichgewichtslagen eines*

\*) Das Nichtverschwinden der Funktionaldeterminante hat nämlich nur die eine Folge, daß eine eindeutige Beziehung zwischen den  $c$  und den  $x$  „im kleinen“, d. h. in der Umgebung jedes einzelnen Punktes besteht, besagt aber nicht, daß das Gebiet der  $x$  sich nicht überdeckt.

*Systems kommen ausschließlich die Zustandskoordinaten (8) in Betracht, und zwei äquivalente Systeme, für welche diese Größen übereinstimmen, sollen vom Standpunkte der Thermodynamik identische Gegenstände sein.*

Wir betrachten nun „Zustandsänderungen“ des Systems  $S$ , d. h. Übergänge von einer Gleichgewichtslage zu einer anderen. Zustandsänderungen werden, genau so wie die Gleichgewichtslagen, durch gewisse Zeichen charakterisiert.

Als solche sind die Koordinaten des Anfangs- und die des Endzustandes zu betrachten. Ferner kommt eine weitere Größe in Betracht, die jeder Zustandsänderung zugeordnet ist, und die man die äußere Arbeit nennt; diese Größe, die wir mit  $A$  bezeichnen, soll bei den hier betrachteten Systemen ausschließlich von den Deformationen in der *äußeren* Gestalt von  $S$  herrühren.\*) Sie soll mit der mechanischen Arbeit identisch sein, welche diejenigen Kräfte liefern, die  $S$  während der betrachteten Zustandsänderung auf die außerhalb liegenden (aber das System berührenden) Körper ausübt. Die physikalische Bedeutung dieser Kräfte ist klar, und man kann auch  $A$  durch geeignete mechanische Vorrichtungen, wie man sie in der Technik bei der Prüfung von Dampf- und Gasmotoren anwendet, jederzeit messen.

Endlich aber ordnen wir den Zustandsänderungen noch ein Merkmal zu. Wenn nämlich während der ganzen Zeitdauer einer Zustandsänderung das System  $S$  adiabatisch isoliert gewesen ist, so soll diese Zustandsänderung selbst eine *adiabatische* genannt werden; die adiabatischen Zustandsänderungen sollen eine besondere Klasse bilden.

Wir gelangen so zu folgender Definition:

*Definition III. Jede Zustandsänderung wird durch die Koordinaten des Anfangs- und die des Endzustandes, durch die von ihr geleistete äußere Arbeit und durch die Angabe, ob sie adiabatisch ist oder nicht, charakterisiert.*

## 2. Axiome.

Für die im vorhergehenden Paragraphen erklärten Begriffe gelten gewisse *Axiome*, d. h. Verallgemeinerungen von Erfahrungstatsachen, die unter besonders einfachen Umständen beobachtet werden. Die Thermodynamik kennt zwei von einander unabhängige derartige Axiome.

Das erste von ihnen bildet die Grundlage des sogenannten „ersten Hauptsatzes“ der Wärmetheorie, und ist nichts anderes als ein Ausdruck für das allgemeine Energieprinzip bei den von uns betrachteten Systemen.

Wir wollen ihm folgende Fassung geben:

---

\*) Dies folgt aus der Tatsache, daß wir die Fernkräfte vernachlässigen.

*Axiom I: Jeder Phase  $\varphi_i$  eines Systemes  $S$  ist im Gleichgewicht eine Funktion  $\varepsilon_i$  der Größen (2)*

$$V_i, p_i, m_{x_i}$$

*zugeordnet, die dem Gesamtvolumen  $V_i$  dieser Phase proportional ist und die innere Energie dieser Phase heißt.*

*Die Summe*

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \dots + \varepsilon_\alpha,$$

*über die Gesamtheit der Phasen erstreckt, heißt die innere Energie des Systems.*

*Bei jeder adiabatischen Zustandsänderung ist die um die äußere Arbeit  $A$  vermehrte Energieänderung gleich Null; also in Zeichen, wenn man mit  $\varepsilon$  und  $\bar{\varepsilon}$  den Anfangs- und den Endwert der Energie bezeichnet:*

$$(9) \quad \bar{\varepsilon} - \varepsilon + A = 0.$$

In der soeben gegebenen Formulierung des ersten Hauptsatzes sind die am Anfang der Arbeit gemachten Voraussetzungen enthalten, daß weder Fern- noch Kapillarkräfte betrachtet werden sollen. Würden nämlich z. B. Kapillarkräfte zu berücksichtigen sein, so würde das soviel heißen, daß die Summe über die verschiedenen Volumenenergien der Phasen noch nicht die Gesamtenergie  $\varepsilon$  von  $S$  darstellt, und daß man dieser Summe noch gewisse Glieder hinzufügen müßte, die von den Trennungsflächen zwischen den Phasen herrühren. Und wenn Fernkräfte zwischen den Phasen bemerkbar wären, so würden ebenfalls neue Glieder hinzukommen, welche herrührend von der Wechselwirkung zwischen den Phasen, nicht von einer Phase allein, sondern von mehreren unter ihnen abhängig wären.

Der zweite Hauptsatz, der jetzt in Frage kommt, ist ganz anderer Natur: man hat nämlich gefunden, daß bei allen adiabatischen Zustandsänderungen, die von irgend einem gegebenen Anfangszustande ausgehen, gewisse Endzustände nicht erreicht werden können und daß solche „nicht erreichbaren“ Endzustände in jeder beliebigen Nähe des Anfangszustandes zu finden sind.

Da aber physikalische Messungen nicht absolut genau sein können, enthält diese Erfahrungstatsache mehr als den mathematischen Inhalt des eben ausgesprochenen Satzes, und wir müssen fordern, daß, wenn ein Punkt ausgeschlossen ist, dasselbe auch von einem kleinen Gebiete um diesen Punkt herum gelten soll, dessen Größe noch von der Genauigkeit der Messungen abhängt. Um uns aber über diese Genauigkeit keine Rechenschaft geben zu müssen, ist es zweckmäßig, das betreffende Axiom etwas allgemeiner zu fassen, und zwar folgendermaßen:

*Axiom II: In jeder beliebigen Umgebung eines willkürlich vorgeschriebenen Anfangszustandes gibt es Zustände, die durch adiabatische Zustandsänderungen nicht beliebig approximiert werden können.*

### 3. Einfache Systeme.

Die Aufgabe der weiteren Untersuchung besteht nun darin, mit Hilfe der beiden Hauptaxiome die Möglichkeit der experimentellen Bestimmung der inneren Energie eines jeden der zu untersuchenden physikalischen Systeme darzulegen und zugleich die allgemeinen Eigenschaften der Energiefunktion  $\varepsilon$  aufzufinden.

Wir werden sehen, daß diese Probleme sich relativ leicht für gewisse spezielle Systeme lösen lassen, die wir „einfache Systeme“ nennen wollen. Gelingt es nun eine gegebene Phase  $\varphi_1$ , deren innere Energie man aufstellen will, als Bestandteil eines derartigen einfachen Systems aufzufassen, und kennt man aus früheren Untersuchungen die inneren Energien der übrigen Phasen, so hat man sämtliche Daten, die man braucht; denn es gilt nach Axiom I die Gleichung

$$\varepsilon_1 = \varepsilon - \varepsilon_2 - \varepsilon_3 - \cdots - \varepsilon_\alpha.$$

Das Problem, zu einer gegebenen Phase das entsprechende „einfache System“ in jedem praktisch vorkommenden Falle zu konstruieren, ist eines der wichtigsten, aber auch eines der schwersten der messenden Thermodynamik; die Physikochemiker nennen es „einen Vorgang reversibel machen“. Für unsere allgemeinen Untersuchungen kommt aber dieses Problem selbst nicht in Betracht; es genügt uns zu wissen, daß es im Allgemeinen zu bewältigen ist.

Die Eigenschaften, welche „einfache Systeme“ charakterisieren, sind verschiedenartiger Natur.

Erstens sollen sämtliche Zustandskoordinaten von  $S$  bis auf eine nur von der äußeren Gestalt des Systems abhängen. Diese Koordinaten, welche die äußere Gestalt festlegen, wollen wir *Deformationskoordinaten* nennen; sie müssen nach Berücksichtigung der Gl. (5) nur noch die Größen  $V_1, V_2, \dots, V_\alpha$  enthalten.

Dieses findet zum Beispiel statt, wenn das System aus einer einzigen Phase besteht, bei welcher sämtliche Zustandsgrößen bis auf den Druck  $p$  und das Gesamtvolumen  $V$  konstant sind. Oder auch wenn  $S$  aus zwei derartigen Phasen besteht, die durch eine „nur für Wärme“ durchlässige, starre Wand getrennt sind. Denn in diesem Falle hängt die äußere Gestalt von  $S$  von zwei Größen ab, nämlich den Gesamtvolumina  $V_1$  und  $V_2$  seiner beiden Bestandteile, und das System hat zwei Deformationskoordinaten, während zwischen den vier Größen  $V_1, p_1, V_2, p_2$ , die hier in Betracht kommen, noch eine Beziehung

$$F(V_1, p_1, V_2, p_2) = 0$$

wegen der Durchlässigkeit der Wand bestehen muß (cf. § 6), so daß  $S$  schließlich nur drei Zustandskoordinaten besitzt.

Aus dieser ersten Eigenschaft der einfachen Systeme folgt, daß, wenn man bei einer adiabatischen Zustandsänderung die Anfangslage kennt, aus der Endgestalt des Systems und der während der Zustandsänderung geleisteten äußeren Arbeit mit Hilfe der Gleichung (9)

$$(9) \quad \bar{\varepsilon} - \varepsilon + A = 0$$

der Endzustand des einfachen Systems  $S$  berechnet werden kann (vorausgesetzt, daß die Energie  $\varepsilon$  als Funktion der Zustandskoordinaten auch bekannt und, wie wir gleich sehen werden, durch die Gestalt des Systems noch nicht bestimmt ist).

Eine zweite Voraussetzung, die für einfache Systeme gelten soll, ist die, daß durch den Anfangszustand und die Endgestalt allein die während einer adiabatischen Zustandsänderung geleistete äußere Arbeit  $A$  noch nicht eindeutig bestimmt sein soll. Es sollen im Gegenteil adiabatische Zustandsänderungen möglich sein, die von einem gegebenen Anfangszustand zu derselben vorgeschriebenen Endgestalt führen, und denen voneinander verschiedene Arbeitsleistungen entsprechen. Wenn z. B. ein Gas sich in einem adiabatischen Zylinder befindet, der durch einen beweglichen Kolben verschlossen ist, so ist die durch den Kolben geleistete Arbeit bei vorgeschriebener Ausdehnung des Gases eine andere je nach der Geschwindigkeit, mit welcher man den Kolben herauszieht.

Diese Voraussetzung hat zur Folge, wenn man die Gleichung (9) berücksichtigt, daß die Energie  $\varepsilon$ , als Funktion der Zustandskoordinaten  $x_i$  betrachtet, sicher diejenige Koordinate enthält, die von der äußeren Gestalt von  $S$  nicht abhängt. Es sei  $x_0$  diese Koordinate,  $x_1, x_2, \dots, x_n$  dagegen die Deformationskoordinaten des Systems.

Wir wollen nun die verschiedenen Werte von  $A$  betrachten, die möglich sind, wenn das System aus einem vorgeschriebenen Anfangszustand in eine vorgeschriebene Endgestalt übergeht. Die Gesamtheit dieser Werte kann man als Punktmenge auf einer Strecke deuten. Wir wollen als dritte Eigenschaft der einfachen Systeme voraussetzen, daß in jedem möglichen Falle diese Punktmenge immer *zusammenhängend* ist. Sie soll m. a. W. ein einziges Intervall ausfüllen, das sich übrigens beiderseits ins Unendliche erstrecken könnte.

Aus dieser letzten Eigenschaft folgt, mit Hilfe der Gleichung (9), daß die möglichen Werte für  $x_0$  unter denselben Umständen auch eine zusammenhängende Punktmenge wenigstens dann bilden, wenn der Variabilitätsbereich der Zustandskoordinaten auf eine gewisse Umgebung des Anfangszustandes beschränkt ist.

Von einer gegebenen Anfangslage ausgehend, kann man augenscheinlich durch Einwirkung von geeigneten äußeren Kräften jede mögliche Endgestalt wirklich erreichen. Man kann aber noch mehr: nämlich die

Gestaltsänderung des Systems  $S$ , die während einer adiabatischen Zustandsänderung stattfindet, als Funktion der Zeit vorschreiben. M. a. W.: man kann  $n$  Funktionen

$$(10) \quad x_1(t), x_2(t), \dots, x_n(t)$$

vorschreiben und verlangen, daß die Zustandsänderung derart vor sich gehe, daß die zeitlichen Veränderungen der Koordinaten  $x_1, x_2, \dots, x_n$  durch die Reihe (10) dargestellt werde. Diese neue Beschreibung einer Zustandsänderung, bei welcher nur noch die Veränderung von  $x_0$  außer Betracht gelassen wurde, ist viel ausführlicher als die früher von uns betrachtete; wir wollen dennoch die Frage offen lassen, ob bei einer adiabatisch geleiteten derartigen Zustandsänderung durch den Anfangszustand und die Funktionen (10) allein die Größe der entsprechenden äußeren Arbeit  $A$  eindeutig bestimmt ist. Dagegen soll, wenn die Geschwindigkeit, mit welcher sich das System deformiert, „unendlich langsam“ wird, oder besser gesagt, wenn die Ableitungen

$$x_1'(t), x_2'(t), \dots, x_n'(t)$$

gleichmäßig gegen Null konvergieren, die Arbeit  $A$  im Limes gegen einen bestimmten Grenzwert streben. Eine Zustandsänderung, die so langsam vor sich geht, daß der Unterschied zwischen der geleisteten äußeren Arbeit und diesem Grenzwerte unterhalb der Beobachtungsgrenze liegt, wollen wir eine „*quasistatische*“ Zustandsänderung nennen.

Ist bei einer quasistatischen adiabatischen Zustandsänderung die äußere Arbeit als Funktion der Zeit bekannt, so kann man mit Hilfe der Gleichung

$$\varepsilon\{x_0, x_1(t), \dots, x_n(t)\} - \varepsilon_0 + A(t) = 0,$$

in welcher  $\varepsilon_0$  den Anfangswert der Energie bedeutet, die letzte Zustandskoordinate  $x_0$  auch als bestimmte Funktion von  $t$  ansehen. Eine quasistatische adiabatische Zustandsänderung kann demnach als eine *Reihe von Gleichgewichtslagen* gedeutet werden und jeder quasistatischen adiabatischen Zustandsänderung entspricht im Raume der  $x_i$  eine gewisse Kurve.

Endlich wollen wir eine letzte Voraussetzung machen: bei jeder quasistatischen Zustandsänderung soll die äußere Arbeit  $A$  so gemessen werden können, als ob die Kräfte, die diese Arbeit hervorrufen, dieselben wären wie diejenigen, die zur Erhaltung des Gleichgewichts notwendig sind, wenn man nach dem Vorhergehenden die Zustandsänderung als eine Reihe von Gleichgewichtslagen ansieht. Diese letzteren Kräfte sind aber Funktionen des Zustandes allein.

Demnach muß notwendig der Ausdruck für  $A$  die Form haben:

$$(11) \quad A(t) = \int_{t_0}^t DA,$$

wobei  $DA$  einen Pfaffschen Ausdruck

$$(12) \quad DA = p_1 dx_1 + p_2 dx_2 + \cdots + p_n dx_n$$

darstellt und die  $p_1, \cdots, p_n$  Funktionen der  $x_0, x_1, \cdots, x_n$  bedeuten.

Die Funktionen  $p_i$  können experimentell bestimmt werden, indem man für jeden Zustand von  $S$  die Kräfte mißt, die von außerhalb auf das System wirken müssen, damit Gleichgewicht bestehe. Der Gleichung (9) des ersten Hauptsatzes kann man jetzt, wo es sich um quasistatische adiabatische Zustandsänderungen handelt, die Gestalt geben:

$$(13) \quad \int_{t_0}^t [d\varepsilon + DA] = 0,$$

und da diese Relation für jedes  $t$  gelten muß, folgt der Schluß, daß überhaupt nur solche Kurven des  $(n+1)$ -dimensionalen Raumes der  $x_i$  quasistatische adiabatische Zustandsänderungen darstellen können, für welche die Pfaffsche Gleichung

$$(14) \quad d\varepsilon + DA = 0$$

befriedigt ist.

Umgekehrt kann aber jede Kurve des  $(n+1)$ -dimensionalen Raumes der  $x_i$ , die der Gleichung (14) genügt, als Bild einer quasistatischen adiabatischen Zustandsänderung unseres einfachen Systems angesehen werden.

Es sei in der Tat ein derartiges Kurvenstück in Parameterdarstellung durch die Gleichungen

$$(15) \quad \begin{cases} x_0 = x_0(\tau), x_1 = x_1(\tau), \cdots, x_n = x_n(\tau) \\ 0 \leq \tau \leq 1 \end{cases}$$

gegeben. Setzt man jetzt

$$\tau = \lambda t,$$

wobei  $t$  die Zeit und  $\lambda$  einen Parameter bedeutet, so kann man adiabatische Zustandsänderungen einführen, die für jeden vorgeschriebenen Wert von  $\lambda$  den Gleichungen

$$x_1 = x_1(\lambda t), x_2 = x_2(\lambda t), \cdots, x_n = x_n(\lambda t)$$

genügen. Bei hinreichend kleinem  $\lambda$  ist nun eine derartige Zustandsänderung quasistatisch und muß nach Vorigem die Gleichung (14) befriedigen. Durch Integration dieser Gleichung findet man aber

$$x_0 = x_0(\lambda t),$$

was unsere Behauptung beweist.

Hätten wir nun in den Gleichungen (15)

$$\tau = 1 - \lambda t$$

eingesetzt, so wäre bei wachsendem  $t$  und hinreichend kleinem  $\lambda$  genau dieselbe Kurve, aber in entgegengesetztem Sinne durchlaufen worden. Wir haben also den Satz gewonnen:

*Quasistatische adiabatische Zustandsänderungen eines einfachen Systems sind „reversibel“.*

In den üblichen Darstellungen der Theorie führt man die „reversiblen“ Zustandsänderungen als etwas durch die Anschauung Gegebenes ein; wenn man aber näher zusieht, so sind die Eigenschaften, die man reversiblen Prozessen zuordnet, genau diejenigen, die wir der Definition der einfachen Systeme zugrunde gelegt haben. Wir fassen sie folgendermaßen zusammen:

**Definition.** *Ein „einfaches“ System mit den  $(n+1)$  Zustandskoordinaten  $x_0, x_1, \dots, x_n$  muß folgenden Bedingungen genügen:*

1.  *$n$  von seinen Koordinaten, z. B.  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , sind Deformationskoordinaten.*

2. *Die äußere Arbeit  $A$  ist bei adiabatischen Zustandsänderungen durch den Anfangszustand und die Endgestalt von  $S$  nicht eindeutig bestimmt; die Gesamtheit der unter diesen Voraussetzungen möglichen Werte für  $A$  bildet eine zusammenhängende Zahlmenge.*

3. *Bei „quasistatischen“ adiabatischen Zustandsänderungen ist die äußere Arbeit gleich einem Integral eines bestimmten Pfaffschen Ausdruckes der Form*

$$DA = p_1 dx_1 + p_2 dx_2 + \dots + p_n dx_n.$$

Man nimmt gewöhnlich an, daß die erste Voraussetzung über die Anzahl der Deformationskoordinaten auch die beiden anderen nach sich zieht. So wären die Beispiele, die wir pag. 364 angegeben haben, einfache Systeme. Diese Annahme, die wir von nun an immer machen werden, ist für die Substanzen, die man im allgemeinen untersucht, und speziell für Gase und Flüssigkeiten, zulässig; denn es stimmen nach Erfahrung die Folgerungen, die wir jetzt ziehen werden, mit den Resultaten der Messungen gut überein.

Dagegen ist es sehr gut denkbar, auch physikalisch denkbar, daß Substanzen in der Natur vorkommen können, die man nie als Bestandteile eines einfachen Systems ansehen kann. Dieses würde z. B. der Fall sein, wenn die innere Reibung der betrachteten Substanz, die im allgemeinen Funktion der Deformationsgeschwindigkeit ist, bei quasistatischen Zustandsänderungen nicht gegen Null konvergieren würde. Dann würden nämlich die Kräfte, welche die äußere Arbeit  $A$  liefern, mit den Gleichgewichtskräften nicht mehr vergleichbar sein; die äußere Arbeit  $A$  selbst könnte nicht mit Hilfe eines Pfaffschen Ausdruckes wie (12) dargestellt werden, und die quasistatischen Zustandsänderungen wären endlich nicht reversibel. Unsere Theorie läßt sich nicht ohne weiteres auf derartige

Systeme übertragen, was übrigens für die klassische Thermodynamik gleichfalls der Fall sein dürfte.

Die Anwendung des Axioms des zweiten Hauptsatzes auf quasistatische adiabatische Zustandsänderungen einfacher Systeme wird uns jetzt erlauben, die Zustandskoordinaten dieser Systeme auf eigentümliche Weise zu normieren; dazu brauchen wir aber einen mathematischen Satz über Pfaffsche Gleichungen, den wir jetzt ableiten wollen.

#### 4. Hilfssatz aus der Theorie der Pfaffschen Gleichungen.

*Ist eine Pfaffsche Gleichung*

$$(16) \quad dx_0 + X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n = 0$$

*gegeben, wobei die  $X_i$  endliche, stetige, differentiierbare Funktionen der  $x_i$  sind, und weiß man, daß es in jeder Umgebung eines beliebigen Punktes  $P$  des Raumes der  $x_i$  Punkte gibt, die man längs Kurven, welche dieser Gleichung genügen, nicht erreichen kann, so muß notwendig der Ausdruck (16) einen Multiplikator besitzen, der ihn zum vollständigen Differentiale macht.*

Es seien

$$a_0, a_1, \dots, a_n$$

die Koordinaten von  $P$ ; dann gibt es nach Voraussetzung unendlich viele Punkte  $P_i$ , die den Punkt  $P$  zum Häufungspunkt haben und die Eigenschaft besitzen, daß kein einziger der Differentialgleichung (16) genügender Kurvenzug existiert, der zugleich  $P$  und  $P_i$  enthält.

Man kann nun aber immer, weil der Koeffizient von  $dx_0$  nicht verschwindet, Kurven  $C_i$  finden, die der Differentialgleichung (16) genügen,  $P_i$  enthalten und in der zweidimensionalen Ebene liegen, welche  $P_i$  mit der Geraden  $G$

$$x_0 = t, \quad x_k = a_k \quad (k = 1, 2, \dots, n)$$

verbindet, falls  $P_i$  nicht schon selbst auf dieser Geraden liegt. Es sei  $Q_i$  der Schnittpunkt von  $C_i$  mit  $G$ ; nach ihrer Konstruktion werden die Punkte  $Q_i$  mit zunehmendem  $i$  gegen  $P$  konvergieren müssen. Die Punkte  $Q_i$  können auch nicht von  $P$  aus längs Kurven, die der Differentialgleichung (16) genügen, erreicht werden, da man sonst durch Hinzunahme der Kurve  $C_i$  auch  $P_i$ , entgegen der Voraussetzung, erreichen würde. Hieraus folgt, daß in jedem Intervalle auf der Geraden  $G$ , welches  $P$  enthält, Punkte liegen müssen, die von  $P$  aus nicht zu erreichen sind.

Nun betrachte man eine Gerade  $G_1$ , die zu  $G$  parallel ist aber sonst willkürlich liegt, und einen beliebigen zweidimensionalen Zylinder, der  $G_1$  mit  $G$  verbindet. Es sei  $M$  der Punkt, wo diejenige Kurve, welche die Differentialgleichung (16) befriedigt, auf diesem Zylinder liegt und  $P$  enthält, die Gerade  $G_1$  schneidet. Bei beliebiger Variation des Zylinders

muß der Punkt  $M$  fest bleiben; im entgegengesetzten Falle würde diejenige Kurve der Differentialgleichung (16), die auf dem variierten Zylinder durch  $M$  geht, auf der Geraden  $G$  einen beliebigen Punkt der Umgebung von  $P$  enthalten können. Wir könnten also auf diese Weise von  $P$  aus über  $M$  längs Kurven der Differentialgleichung (16) auch gewisse der Punkte  $Q_i$  erreichen, was ausgeschlossen war.

Verändert man nun stetig die Lage der Geraden  $G_1$ , so wird  $M$  eine  $n$ -dimensionale Fläche beschreiben und sämtliche Kurven der Differentialgleichung (16), die durch  $P$  hindurchgehen, müssen auf dieser Fläche liegen. Der Punkt  $P$  war aber willkürlich gewählt; durch Variation seiner Lage erhält man also eine Schar von Flächen

$$F(x_0, x_1, \dots, x_n) = C,$$

die vom Parameter  $C$  abhängen und auf welchen *sämtliche* Kurven der Differentialgleichung (16) liegen müssen. Die Koeffizienten der  $dx_i$  in den beiden Gleichungen

$$\begin{aligned} dx_0 + X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n &= 0, \\ \frac{\partial F}{\partial x_0} dx_0 + \frac{\partial F}{\partial x_1} dx_1 + \frac{\partial F}{\partial x_2} dx_2 + \dots + \frac{\partial F}{\partial x_n} dx_n &= 0 \end{aligned}$$

sind also einander proportional, und es besteht die Gleichung

$$(17) \quad \begin{aligned} dF &= \frac{\partial F}{\partial x_0} \{ dx_0 + X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n \} \\ \frac{\partial F}{\partial x_0} &\neq 0, \quad \frac{\partial F}{\partial x_0} \neq \infty, \end{aligned}$$

womit unser Satz bewiesen ist.

## 5. Normierung der Koordinaten eines einfachen Systems.

Es sei  $S$  ein einfaches System, das von den Koordinaten

$$(18) \quad \xi_0, x_1, x_2, \dots, x_n$$

abhängen möge, wobei die  $n$  letzten Größen der Reihe (18) Deformationskoordinaten darstellen und die äußere Arbeit bei quasistatischen Zustandsänderungen durch ein Integral über den Ausdruck

$$DA = p_1 dx_1 + p_2 dx_2 + \dots + p_n dx_n$$

geliefert wird.

Die adiabatischen quasistatischen Zustandsänderungen des Systems können durch die Kurven der Pfaffschen Gleichung

$$(19) \quad \begin{aligned} d\varepsilon + DA &= \frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi_0} d\xi_0 + X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n = 0, \\ X_i &= \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} + p_i \end{aligned}$$

dargestellt werden.

Würde man nun längs Kurven der Differentialgleichung (19), die von einem gegebenen Anfangspunkte ausgehen, jeden Punkt einer gewissen Umgebung dieser Anfangsstelle erreichen können, so würde man auch, nach unseren Voraussetzungen über einfache Systeme, jeden beliebigen Endzustand durch adiabatische Zustandsänderungen approximieren können. Letzteres soll aber nach unserem Axiome II unmöglich sein. Andererseits ist aber wegen der Eigenschaften der einfachen Systeme  $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi_0}$  nicht identisch Null; man wird also, wenn man von gewissen singulären Stellen absieht, den Ausdruck (19) durch  $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi_0}$  dividieren können und sich dann unter genau denselben Voraussetzungen befinden wie im vorhergehenden Abschnitte.

Der Ausdruck (19) besitzt demnach einen Multiplikator, der weder Null noch Unendlich ist; bezeichnet man ihn mit  $\frac{1}{M}$ , so hat man schließlich

$$(20) \quad d\varepsilon + DA = M dx_0,$$

wobei  $x_0$  eine gewisse Funktion der Variabeln (18) bedeutet. Nun ist aber durch Vergleich von (19) und (20)

$$\frac{\partial x_0}{\partial \xi_0} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \xi_0} M,$$

also nach Obigem von Null verschieden. Man kann demnach die Gleichung

$$x_0 = x_0(\xi_0, x_1, \dots, x_n)$$

nach  $\xi_0$  auflösen und  $x_0$  als  $(n+1)^{\text{te}}$  Koordinate unseres Systems an Stelle von  $\xi_0$  neben den  $n$  Deformationskoordinaten einführen.

Tun wir dies, so behält der Ausdruck

$$(21) \quad DA = p_1 dx_1 + p_2 dx_2 + \dots + p_n dx_n$$

für die äußere Arbeit seine ursprüngliche Gestalt, weil er das Differential  $d\xi_0$  nicht enthält; es sind aber jetzt die  $p_i$  Funktionen der neuen Veränderlichen  $x_0, x_1, \dots, x_n$ . Ebenso muß in (20) die Funktion  $M$  als von diesen selben Variabeln abhängig angesehen werden.

Die Kurven, welche adiabatischen quasistatischen Zustandsänderungen unseres Systems entsprechen, genügen jetzt der Gleichung

$$(22) \quad x_0 = \text{Const.}$$

Umgekehrt kann jede Kurve im Raume der  $x_i$ , die  $x_0$  konstant läßt, als Bild einer derartigen Zustandsänderung angesehen werden; die Gleichung (22) ist nämlich mit (19) äquivalent, und wir haben im dritten Paragraphen gesehen, daß Kurven, welche dieser Gleichung genügen, die erwähnte Eigenschaft besitzen.

Bemerkt man nun, daß die Gleichung (20) eine Identität ist, und setzt man in dieser Gleichung für  $DA$  den Ausdruck (21) ein, so erhält man schließlich die Beziehungen

$$(23) \quad M dx_0 = d\varepsilon + DA = \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_0} dx_0,$$

$$(24) \quad p_i = - \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_i} \quad i = 1, 2, \dots, n.$$

Ein Koordinatensystem, das sämtliche in (21), (23), (24) angeführten Eigenschaften besitzt, soll im folgenden ein „normiertes“ Koordinatensystem heißen. Dabei muß bemerkt werden, daß diese Eigenschaften sämtlich erhalten bleiben, wenn man  $x_0$  durch eine beliebige Funktion  $f(x_0)$  dieser Größe ersetzt, was übrigens auch aus der Theorie des Multiplikators eines Pfaffschen Ausdruckes direkt folgt.

In der Thermodynamik kann man nun unter allen möglichen normierten Koordinatensystemen ein gewisses auszeichnen, das eindeutig bestimmt ist, und mit Hilfe der physikalischen Eigenschaften von starren, nur für Wärme durchlässigen Wänden definiert wird; dieses soll unsere nächste Aufgabe sein.

## 6. Bedingungen für das thermische Gleichgewicht.

Es seien zwei einfache Systeme  $S_1$  und  $S_2$  gegeben mit den normierten Koordinaten

$$x_0, x_1, \dots, x_n,$$

$$y_0, y_1, \dots, y_m.$$

Diese Systeme sollen durch eine feste und nur für Wärme durchlässige Wand getrennt sein. Eine derartige Wand wird durch folgende Eigenschaften definiert:

1. Die Deformationskoordinaten der beiden betrachteten Systeme können nach Einführung der Verbindung unabhängig voneinander variiert werden.

2. Es tritt nach jeder beliebigen Gestaltsänderung des Gesamtsystems, wenn dieses adiabatisch isoliert ist, nach endlicher Zeit Gleichgewicht ein.

3. Das Gesamtsystem  $S$  befindet sich nur dann, aber auch immer dann im Gleichgewichte, wenn zwischen den Koordinaten  $x_i, y_k$  eine gewisse Relation der Form

$$(25) \quad F(x_0, x_1, \dots, x_n; y_0, y_1, \dots, y_m) = 0$$

erfüllt ist.

4. Es ist jedesmal dann, wenn jedes der Systeme  $S_1$  und  $S_2$  unter analogen Bedingungen mit einem dritten Systeme  $S_3$  im Gleichgewichte ist, ebenfalls Gleichgewicht zwischen  $S_1$  und  $S_2$  vorhanden.

Diese letzte Bedingung ist damit gleichbedeutend, daß von den drei Gleichungen

$$(26) \quad \begin{aligned} F(x_0, x_1, \dots, x_n; y_0, y_1, \dots, y_m) &= 0, \\ G(x_0, x_1, \dots, x_n; z_0, z_1, \dots, z_k) &= 0, \\ H(y_0, y_1, \dots, y_m; z_0, z_1, \dots, z_k) &= 0, \end{aligned}$$

die analog (25) das Gleichgewicht zwischen  $S_1$  und  $S_2$ ,  $S_1$  und  $S_3$ ,  $S_2$  und  $S_3$  bedingen, jede eine Folge der beiden anderen ist.

Dieses ist aber nur dann möglich, wenn das Gleichungssystem (26) äquivalent ist mit einem Systeme der Form

$$\varrho(x_0, x_1, \dots, x_n) = \sigma(y_0, y_1, \dots, y_m) = \tau(z_0, z_1, \dots, z_k).$$

Insbesondere kann dann die Bedingung (25) ersetzt werden durch zwei Gleichungen der Form:

$$(27) \quad \begin{aligned} \varrho(x_0, x_1, \dots, x_n) &= \tau, \\ \sigma(y_0, y_1, \dots, y_m) &= \tau \end{aligned}$$

wobei  $\tau$  eine neue Veränderliche bedeutet.

Diese Größe  $\tau$  nennt man die *Temperatur*, die Gleichungen (27) die Zustandsgleichungen der Systeme  $S_1$  und  $S_2$ .

Das System (27) ist aber andererseits äquivalent mit einem Systeme der Form

$$W\{\varrho\} = \tau_1, \quad W\{\sigma\} = \tau_1$$

wo  $W$  eine willkürliche Funktion bedeutet. Die Funktionen (27) sind demnach nicht eindeutig bestimmt; man drückt diese Unbestimmtheit aus, indem man sagt, daß die „Temperaturskala“ noch beliebig gewählt werden kann.

Aus unseren Voraussetzungen ergibt sich ferner, daß mindestens eine der Größen  $\frac{\partial \varrho}{\partial x_0}$ ,  $\frac{\partial \sigma}{\partial y_0}$  nicht identisch Null ist. Wären nämlich diese beiden Größen Null, so würden  $\varrho$  und  $\sigma$  nur noch von  $x_1, x_2, \dots, x_n; y_1, y_2, \dots, y_m$  abhängen. Das sind aber lauter Deformationskoordinaten, die man unabhängig voneinander variieren kann; man würde demnach Zustände erreichen können, für welche es unmöglich wäre die Gleichung (25) zu befriedigen, was unserer zweiten Voraussetzung über thermisches Gleichgewicht widerspricht.

Eine dieser Größen,  $\frac{\partial \varrho}{\partial x_0}$  z. B., ist daher von Null verschieden, und man kann, in Punkten allgemeiner Lage,  $x_0$  als Funktion der  $(n+m+1)$  übrigen Koordinaten mit Hilfe der Gleichung

$$\varrho = \sigma$$

ansetzen. Das System  $S$  kann also als ein System mit  $(n+m+1)$  Frei-

heitsgeraden betrachtet werden, das  $(n+m)$  Deformationskoordinaten besitzt. Nach unserer Annahme der pag. 368 ist es also ein einfaches System, auf welches wir unsere früheren Überlegungen anwenden können.

### 7. Absolute Temperatur.

Den Voraussetzungen des vorhergehenden Paragraphen gemäß ist die Energie  $\varepsilon$  unseres Gesamtsystems  $S$  gleich der Summe der Energien  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  seiner beiden Bestandteile. Ebenfalls ist die äußere Arbeit  $A$ , die  $S$  während einer beliebigen Zustandsänderung leistet, gleich der Summe der Größen  $A_1$  und  $A_2$ , die den Systemen  $S_1$  und  $S_2$  zukommen. Nun waren aber diese letzten Systeme einfach und ihre Koordinaten normiert; daher kann man schreiben

$$\begin{aligned}d\varepsilon_1 + DA_1 &= M(x_0, x_1, \dots, x_n) dx_0, \\d\varepsilon_2 + DA_2 &= N(y_0, y_1, \dots, y_m) dy_0;\end{aligned}$$

durch Addition dieser Gleichungen erhält man

$$(28) \quad d\varepsilon + DA = M dx_0 + N dy_0.$$

Das System  $S$  ist aber auch ein einfaches System, wie wir bewiesen haben; daher muß der Ausdruck auf der rechten Seite von (28), bei Berücksichtigung von (27), einen Multiplikator besitzen.

Wir wollen jetzt voraussetzen, daß in der Natur mindestens ein System existiert, dessen Zustandsgleichung eine oder mehrere Deformationskoordinaten enthält. Die Erfahrung lehrt, daß diese Voraussetzung z. B. bei Gasen erfüllt ist. Wählen wir nun ein derartiges System für  $S_1$ , so folgt, daß die Funktion  $\varrho$  mindestens eine der Größen  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , also z. B.  $x_1$  enthält. Dann können wir in (28) die Größe  $M$  als Funktion von

$$x_0, \tau, x_2, x_3, \dots, x_n$$

ansehen.

Für die Zustandsgleichung

$$\sigma(y_0, y_1, \dots, y_m) = \tau$$

fassen wir jetzt sämtliche Möglichkeiten ins Auge.

1. Im Falle, wo  $\sigma$  von keiner einzigen der Größen  $y_0, y_1, \dots, y_m$  abhängen, muß für  $\tau$  in  $M$  ein bestimmter Wert eingesetzt werden. In der nun bestehenden Identität

$$(29) \quad du = \lambda[M dx_0 + N dy_0]$$

muß die Funktion  $u$  nur von  $x_0$  und  $y_0$  abhängig sein, so daß  $\lambda M$  und  $\lambda N$  auch nur von diesen beiden Veränderlichen abhängen. Da nun die  $y_i$  in  $M$  nicht vorkommen, so kann  $\lambda$  keine einzige der Deformations-

koordinaten von  $S_2$  enthalten; diese kommen aber auch in  $\lambda N$  nicht vor; folglich ist auch  $N$  von diesen Größen frei und einzig und allein von  $y_0$  abhängig.

2. Im Falle, wo  $\sigma$  nur von der einen Zustandskoordinate  $y_0$  abhängt, würde man in  $M$  die Größe  $\tau$  als Funktion von  $y_0$  einsetzen können und auf genau dieselbe Weise den Schluß ziehen, daß  $N$  auch hier nur  $y_0$  enthält.

Diese beiden ersten Fälle kommen zwar in der Natur nicht vor, sind aber mit unseren Voraussetzungen über einfache Systeme keineswegs in Widerspruch.

3. Endlich betrachten wir den Fall, bei welchem auch in  $\sigma$  mindestens eine Deformationskoordinate vorkommt. Es sei diese z. B.  $y_1$ ; wir können jetzt diese letzte Größe und folglich auch die Größe  $N$  als Funktion von

$$y_0, \tau, y_2, y_3, \dots, y_m$$

ansehen.

In (29) sind auch jetzt  $\lambda M$  und  $\lambda N$  Funktionen von  $x_0$  und  $y_0$  allein. Da nun sowohl  $M$  wie auch  $\lambda M$  die Koordinaten  $y_2, y_3, \dots, y_m$  nicht enthalten, so gilt dasselbe von  $\lambda$ ; folglich ist auch  $N$  von diesen Größen unabhängig, weil sonst auch  $\lambda N$  diese Koordinaten enthalten würde.

Aus den analogen Betrachtungen für die  $x_i$  gewinnt man schließlich das Resultat, daß  $\lambda$  höchstens von  $x_0, y_0$  und  $\tau$ ,  $M$  nur von  $x_0$  und  $\tau$ ,  $N$  nur von  $y_0$  und  $\tau$  abhängen.

Da nun  $\lambda M$  und  $\lambda N$  auch von  $\tau$  unabhängig sind, so hat man

$$M \frac{\partial \lambda}{\partial \tau} + \lambda \frac{\partial M}{\partial \tau} = 0, \quad N \frac{\partial \lambda}{\partial \tau} + \lambda \frac{\partial N}{\partial \tau} = 0,$$

woraus man schließt, daß die logarithmische Ableitung

$$\frac{1}{\lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial \tau}$$

von  $\lambda$  nach  $\tau$  weder von  $y_0$  noch von  $x_0$  abhängen kann und daß folglich  $\lambda$  in ein Produkt aus einer Funktion der einen Veränderlichen  $\tau$  und einer Funktion von  $x_0$  und  $y_0$  zerfällt. Demnach kann man schreiben:

$$\lambda = \frac{\psi(x_0, y_0)}{f(\tau)},$$

und hieraus folgt weiter, da  $\lambda M$  eine Funktion von  $x_0$  und  $y_0$  allein ist, daß  $M$  die Form haben muß

$$M = f(\tau) \alpha(x_0),$$

und genau auf dieselbe Weise sieht man, daß

$$N = f(\tau) \beta(y_0)$$

ist. Die allgemeinste Spaltung von  $M$  und  $N$  in ein Produkt von zwei

Faktoren, von denen der eine nur von  $\tau$ , der andere nur von  $x_0$  resp.  $y_0$  abhängt, ist, wenn  $C$  eine willkürliche, von Null verschiedene Konstante bedeutet,

$$(30) \quad M = Cf(\tau) \frac{\alpha(x_0)}{C}, \quad N = Cf(\tau) \frac{\beta(y_0)}{C}.$$

Geht man von einer gegebenen Temperaturskala aus, so ist für jedes System, dessen Zustandsgleichung eine der Deformationskoordinaten enthält, die Funktion  $f(\tau)$  bis auf eine multiplikative Konstante völlig bestimmt und für alle derartige Systeme dieselbe.

Bemerkt man nun, daß auch für die Systeme, die wir unter 1. und 2. untersucht haben, eine solche Spaltung der Funktion  $N$  möglich ist, so sehen wir, daß die Funktion  $f(\tau)$  eine ganz allgemeine physikalische Bedeutung besitzt. Die durch diese Funktion definierte Temperaturskala

$$t = Cf(\tau)$$

wird die „absolute“ genannt. Um auch die Konstante zu bestimmen, schreibt man sich die Differenz von zwei festen Temperaturen, z. B. der des Schmelzens des Eises und der des Verdampfens des Wassers unter vorgeschriebenem Drucke, vor.

## 8. Entropie.

Bei jedem einfachen Systeme kann man nach (23) und (30) die Koordinaten so normieren, daß

$$DA = -\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_1} dx_1 - \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_2} dx_2 - \dots - \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_n} dx_n,$$

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_0} = \frac{t\alpha(x_0)}{c}$$

sei, wobei  $t$  die absolute Temperatur bedeutet. Wir führen nun mit Hilfe der Gleichung

$$(31) \quad \eta - \eta_0 = \int_{x_0}^{x_0} \frac{\alpha(x_0)}{c} dx_0$$

eine neue Koordinate  $\eta$  ein; die Gleichung (31) läßt sich nach  $x_0$  auflösen, da  $M$  und also nach (30) auch  $\alpha$  von Null verschieden sind. Es nimmt nun das totale Differential der Energiefunktion die Form an

$$(32) \quad d\varepsilon = t d\eta - DA.$$

Die neue Koordinate  $\eta$  heißt nach Clausius die „Entropie“ des Systems und ist durch (31) bis auf eine willkürliche additive Konstante bestimmt.

Bei dem System  $S = S_1 + S_2$ , das wir im vorigen Paragraphen betrachteten, hat man für jede quasistatische Zustandsänderung, wenn  $\eta_1, \eta_2$  die Entropien von  $S_1$  und  $S_2$  bedeuten,

$$d\varepsilon = d\varepsilon_1 + d\varepsilon_2 = t(d\eta_1 + d\eta_2) - DA_1 - DA_2.$$

Wenn demnach  $\eta_1$  und  $\eta_2$  mit Hilfe der Gleichungen

$$(33) \quad \begin{aligned} \eta_1 + \eta_2 &= \eta, \\ \frac{\partial \varepsilon_1}{\partial \eta_1} - \frac{\partial \varepsilon_2}{\partial \eta_2} &= 0 \end{aligned}$$

als Funktionen von  $x_i, y_k$  und der neuen Veränderlichen  $\eta$  ausgedrückt werden, so wird das totale Differential der Gesamtenergie  $\varepsilon$  abermals die Form (32) erhalten. Die Entropie des Gesamtsystems ist also gleich der Summe der Entropien ihrer verschiedenen Bestandteile. Diese additive Eigenschaft der Entropie, die auch bestehen bleibt, wenn man andere Wände als die eben betrachteten, die nur für Wärme durchlässig sind, zwischen den Systemen  $S_1$  und  $S_2$  einlegt, wie man aus der Theorie dieser Wände entnehmen kann, hat viele Physiker veranlaßt, die Entropie als eine physikalische Größe anzusehen, die ähnlich wie die Masse jedem räumlich ausgedehnten Körper anhaftet, vom augenblicklichen Zustande dieses Körpers aber abhängig ist.

Da nach (30) die Entropie bei normierten Koordinaten nur von  $x_0$  abhängt, so bleibt sie bei jedem adiabatischen quasistatischen Prozesse konstant. Und jede Zustandsänderung eines einfachen Systems, bei welcher die Entropie konstant bleibt, ist nach unseren früheren Auseinandersetzungen *reversibel*.

### 9. Irreversible Zustandsänderungen.

Wir haben von einfachen Systemen vorausgesetzt, daß bei adiabatischen Zustandsänderungen die möglichen Arbeitsleistungen, wenn der Anfangszustand und die Endgestalt gegeben sind, eine zusammenhängende Zahlmenge bilden. Berechnet man nun mit Hilfe der für *beliebige* adiabatische Prozesse geltenden Formel

$$\varepsilon(\eta, x_1, x_2, \dots, x_n) - \varepsilon_0 + A = 0$$

die entsprechenden Endwerte der Entropie  $\eta$ , so folgt aus Stetigkeitsgründen, daß diese auch ein ganzes Intervall ausfüllen. Der Anfangswert  $\eta_0$  der Entropie muß notwendig ein Punkt dieses Intervalles sein; denn bei quasistatischen Zustandsänderungen, die ja auch unter die in Betracht kommenden zu zählen sind, bleibt der Wert von  $\eta$  unverändert. Wäre nun  $\eta_0$  ein *innerer* Punkt des Intervalls, so könnte man zunächst durch

adiabatische Zustandsänderungen den Wert von  $\eta$  beliebig in einer gewissen Umgebung von  $\eta_0$  annehmen und dann durch quasistatische Zustandsänderungen, bei festgehaltenem  $\eta$ , die Deformationskoordinaten willkürlich verändern. Dieses widerspricht aber dem Axiome des zweiten Hauptsatzes.

Der Wert  $\eta_0$  befindet sich also an einem *Endpunkte* des betrachteten Intervalls. Hieraus folgt, daß der Wert der Entropie bei beliebigen adiabatischen Zustandsänderungen, die von einem gegebenen Anfangszustand ausgehen, entweder nie zu- oder nie abnehmen kann.

Variiert man den Anfangszustand, so sieht man, daß, wegen der Stetigkeit, die Unmöglichkeit einer Zu- oder Abnahme der Entropie für zwei beliebige Anfangszustände eines selben Systems immer im selben Sinne erfolgen muß. Dasselbe gilt aber auch von zwei verschiedenen Systemen  $S_1$  und  $S_2$  wegen der additiven Eigenschaft der Entropie, die wir im vorhergehenden Paragraphen besprochen haben.

Ob die Entropie nur zunehmen oder nur abnehmen kann, hängt noch von der Konstante  $C$  der Formel (31) ab, die in  $\eta$  multiplikativ auftritt. Man wählt diese Konstante derart, daß die absolute Temperatur  $t$  positiv ist. Dann lehrt die Erfahrung, die man nur an einem einzigen Experimente zu bestätigen braucht, daß die Entropie nie abnehmen darf.

Hieraus folgt, daß Gleichgewicht stets stattfinden wird, wenn bei allen zulässigen virtuellen Veränderungen des Zustandes eines einfachen Systems die Entropie abnehmen muß, wenn sie also im Gleichgewichtszustand ein Maximum besitzt.

Außerdem aber folgt aus unseren Schlüssen, daß, wenn bei irgend einer Zustandsänderung der Wert der Entropie nicht konstant geblieben ist, keine adiabatische Zustandsänderung gefunden werden kann, welche das betrachtete System aus seinem End- in seinen Anfangszustand überzuführen vermag.

*Jede Zustandsänderung, bei welcher der Wert der Entropie (variiert, ist „irreversibel“.*

## 10. Möglichkeit der experimentellen Bestimmung der Energie, Entropie und absoluten Temperatur.

Wir müssen zeigen, daß die Größen  $\varepsilon$ ,  $\eta$  und  $t$ , die wir in unsere Überlegungen eingeführt haben, in jedem konkreten Falle durch Experimente bestimmt werden können. Dieses gelingt am einfachsten, wenn man, wie wir es jetzt tun wollen, voraussetzt, daß man reversible Prozesse mit hinreichender Genauigkeit beobachten kann. Da dieser Voraussetzung in logischer Hinsicht nichts im Wege steht, kommt man zur Einsicht,

daß die Thermodynamik rein experimentell, d. h. ohne jede Voraussetzung über die Natur der „Wärme“, begründet werden kann.

In Wirklichkeit würde man in der Anwendung der hier angegebenen Methode auf Schwierigkeiten stoßen, die aus der Größe der unvermeidlichen Beobachtungsfehler entstehen. Man zerlegt daher das Problem in zwei Teile: Erstens bestimmt man die absolute Temperaturskala; auf diese Frage kann ich in der vorliegenden Arbeit nicht eingehen, weil sie längere Auseinandersetzungen verlangt. Ist aber  $t$  bestimmt, so kann man die Größen  $\varepsilon$  und  $\eta$  ziemlich leicht berechnen, wie wir im folgendem Abschnitte sehen werden, und zwar, indem man Messungen benutzt, die sehr genau gemacht werden können.

Hier setzen wir voraus, es sei ein einfaches System  $S$  gegeben, das von den Koordinaten

$$\xi_0, x_1, x_2, \dots, x_n$$

abhängen möge, wobei die  $x_i$  die Deformationskoordinaten bedeuten. Ferner sollen folgende Funktionen durch Messungen ermittelt werden können:

1. Die Zustandsgleichung von  $S$  für irgend eine Temperaturskala  $\tau$

$$(34) \quad \psi(\xi_0, x_1, x_2, \dots, x_n) = \tau.$$

2. Die Koeffizienten des Pfaffschen Ausdruckes für die Arbeit  $A$

$$(35) \quad DA = p_1 dx_1 + p_2 dx_2 + \dots + p_n dx_n.$$

3. Die Koeffizienten der Pfaffschen Gleichung für quasistatische adiabatische Zustandsänderungen:

$$(36) \quad 0 = \frac{1}{\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_0}} (d\varepsilon + DA) = d\xi_0 + X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \dots + X_n dx_n.$$

Um die Koeffizienten  $X_1, X_2, \dots, X_n$  dieses letzten Ausdruckes experimentell zu bestimmen, kann man sich folgende Versuche vorstellen: Man betrachte adiabatische Zustandsänderungen des Systems, bei welchen nur eine Deformationskoordinate, z. B.  $x_1$  um  $\Delta x_1$ , zunimmt, während  $x_2, x_3, \dots, x_n$  konstant bleiben; man messe die während dieses Prozesses entstandene Veränderung  $\Delta \xi_0$  von  $\xi_0$ ; dann ist, wenn  $\Delta x_1$  hinreichend klein ist und außerdem die Zustandsänderung hinreichend langsam erfolgt war,

$$X_1 = - \frac{\Delta \xi_0}{\Delta x_1}$$

für den betrachteten Anfangszustand.

Der Pfaffsche Ausdruck (36) muß nach den früheren Resultaten einen Multiplikator  $\lambda$  besitzen, der ihn zum vollständigen Differentiale macht; dieses ist nur dann möglich, wenn die Größen  $X_i$  gewissen Diffe-

rentialgleichungen genügen, die daher notwendig bei jedem wirklichen Systeme bestehen müssen, insofern unsere Theorie richtig ist.

Es besteht dann die Gleichung

$$\lambda(d\xi_0 + X_1 dx_1 + X_2 dx_2 + \cdots + X_n dx_n) = dx_0,$$

die man integrieren kann. Nachdem man jetzt für  $x_0$  ein beliebiges ihrer Integrale gewählt hat, kann diese Größe als neue Koordinate eingeführt werden; dabei wird aus (34)

$$(37) \quad \varphi(x_0, x_1, \cdots, x_n) = \tau$$

und es behält auch (35) seine ursprüngliche Form, nur müssen die  $p_i$  als Funktionen der neuen Veränderlichen angesehen werden.

Machen wir nun für die absolute Temperatur  $t$  den Ansatz

$$t = \beta(\tau),$$

so folgt aus den Gleichungen (24) und (32)

$$(38) \quad d\varepsilon = \beta(\tau) \alpha(x_0) dx_0 - p_1 dx_1 - \cdots - p_n dx_n.$$

Die Funktionen  $\alpha$  und  $\beta$  müssen auf solche Weise bestimmt werden können, daß der Ausdruck (38) integrierbar ist.

Dieses ist zunächst nur dann möglich, wenn (35) bei konstantem  $x_0$  auch integrierbar ist, wodurch gewisse Bedingungen für die  $p_i$  entspringen, die bei jedem Systeme erfüllt sein müssen. Setzen wir ferner

$$x_2 = a_2, \quad x_3 = a_3, \quad \cdots, \quad x_n = a_n,$$

wo die  $a_i$  Konstanten bedeuten, und führen die Bezeichnungen ein

$$(39) \quad \tau = \varphi(x_0, x_1, a_2, \cdots, a_n) = f(x_0, x_1),$$

$$(40) \quad p_1(x_0, x_1, a_2, \cdots, a_n) = g(x_0, x_1),$$

so muß der Ausdruck

$$\beta(f(x_0, x_1)) \alpha(x_0) dx_0 - g(x_0, x_1) dx_1$$

ein exaktes Differential sein, was die Bedingung ergibt

$$\beta'[f(x_0, x_1)] \frac{\partial f}{\partial x_1} \alpha(x_0) + \frac{\partial g}{\partial x_0} = 0$$

oder

$$(41) \quad \beta'(\tau) \alpha(x_0) = - \frac{\frac{\partial g}{\partial x_0}}{\frac{\partial f}{\partial x_1}}.$$

Die rechte Seite dieser Gleichung muß also, wenn man in ihr mit Hilfe von (39)  $x_1$  als Funktion von  $x_0$  und  $\tau$  einführt, in ein Produkt zer-

fallen aus einer Funktion von  $x_0$  und einer Funktion von  $\tau$ , so daß man schreiben kann

$$-\frac{\frac{\partial g}{\partial x_0}}{\frac{\partial f}{\partial x_1}} = \Psi(x_0) \Theta(\tau).$$

Sind  $C$  und  $C'$  noch zu bestimmende Konstanten, so erhält man schließlich

$$t = \beta(\tau) = C \int_{\tau_1}^{\tau} \Theta(\tau) d\tau + C',$$

$$\alpha(x_0) = \frac{1}{C} \Psi(x_0).$$

Die erste dieser Gleichungen stellt die absolute Temperatur dar, die zweite erlaubt die Entropie

$$\eta - \eta_0 = \frac{1}{C} \int_{x_0}^{x_0} \Psi(x_0) dx_0$$

zu bestimmen.

Die Integrationskonstante  $C$  erhält man, indem man die Differenz  $D$  der absoluten Temperatur zwischen zwei bestimmten Temperaturen  $\tau_1$  und  $\tau_2$  noch willkürlich vorschreibt, durch die Formel

$$C = \frac{D}{\int_{\tau_1}^{\tau_2} \Theta(\tau) d\tau}.$$

Nach Einführung der gefundenen Werte für  $\alpha$  und  $\beta$  in (38) kann man, wenn die Integrabilitätsbedingungen, wie das in konkreten Fällen sein muß, alle erfüllt sind, diese Gleichung integrieren und erhält:

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = C'(\eta - \eta_0) + F(\eta, x_1, \dots, x_n).$$

*Man sieht, daß man durch reversible Prozesse die absolute Temperatur nur bis auf eine additive Konstante und die innere Energie nur bis auf eine lineare Funktion der Entropie bestimmen kann.*

Man kann aber diese Unbestimmtheit vermeiden, indem man  $C'$  ein für allemal mit Hilfe eines einzigen adiabatischen *irreversiblen* Vorganges beobachtet, z. B. eines solchen, bei welchem keine äußere Arbeit geleistet wird. In diesem Falle bleibt die Energie konstant, während die Koordinaten meßbare Veränderungen erhalten, woraus eine lineare Gleichung für  $C'$  entspringt.

Für ideale Gase gestalten sich die Rechnungen folgendermaßen: Wir

haben, wenn wir bei konstanter Gesamtmasse den Druck  $p$  und das spezifische Volumen  $v$  als Koordinaten wählen, für die Zustandsgleichung

$$pv = \tau$$

und für die Gleichung der Adiabatenkurven

$$pv^{\gamma+1} = \text{Const.}$$

Wir können also

$$v = x_1, \quad pv^{\gamma+1} = x_0$$

setzen und erhalten für die Formeln (39) und (40)

$$\tau = f(x_0, x_1) = x_0 x_1^{-\gamma},$$

$$p = g(x_0, x_1) = x_0 x_1^{-(\gamma+1)}.$$

Die Gleichung (41) gestaltet sich hier

$$\beta'(\tau) \alpha(x_0) = \frac{1}{\gamma x_0},$$

sodaß man erhält

$$t = \beta(\tau) = C\tau + C', \quad \alpha(x_0) = \frac{1}{C\gamma x_0},$$

$$d\varepsilon = \left[ \frac{x_1^{-\gamma}}{\gamma} + \frac{C'}{C\gamma x_0} \right] dx_0 - x_0 x_1^{-(\gamma+1)} dx_1$$

Die Integration dieser letzten Gleichung liefert nun

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = \frac{x_0 x_1^{-\gamma}}{\gamma} + \frac{C'}{C\gamma} \log x_0,$$

oder wenn wir  $\tau$  und  $v$  wieder als Koordinaten einführen,

$$\varepsilon - \varepsilon_0 = \frac{\tau}{\gamma} + \frac{C'}{C\gamma} l\tau + \frac{C'}{C} lv.$$

Man braucht nun einen irreversibeln Vorgang, um den Wert von  $C'$  zu bestimmen. Bei adiabatischer Expansion, bei welcher das Gas keine Arbeit leistet, bleibt z. B.  $\tau$  konstant. Man hat also  $C' = 0$  und die auf die üblichen Bezeichnungen leicht zurückzuführenden bekannten Formeln

$$\varepsilon = \frac{1}{C\gamma} t, \quad pv = \frac{1}{C} t.$$

## 11. Praktische Bestimmung von $\varepsilon$ und $\eta$ .

In diesem Abschnitte setzen wir voraus, daß die absolute Temperaturskala schon bekannt ist und daß man von einem einfachen Systeme  $S$ , dessen Zustandskoordinaten wieder

$$\xi_0, x_1, x_2, \dots, x_n$$

sein mögen, folgende Daten messen kann:

1. Die Zustandsgleichung.

2. Die Funktionen  $p_1, p_2, \dots, p_n$  im Pfaffschen Ausdrucke für die äußere Arbeit.

3. Die „spezifische Wärme“ bei konstanter Gestalt. Letzteres bedeutet, daß man mit Hilfe kalorimetrischer Messungen, d. h. durch Beobachtung gewisser irreversibler Vorgänge die Größe

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t}$$

bei konstanten  $x_1, x_2, \dots, x_n$  ermitteln kann.

Aus 1. folgt, daß man als die  $(n + 1)$  unabhängigen Koordinaten

$$t, x_1, x_2, \dots, x_n$$

wählen kann, wobei  $t$  wieder die absolute Temperatur darstellt. In diesen Koordinaten hat (32) die Gestalt:

$$d\varepsilon = t \frac{\partial \eta}{\partial t} dt + \sum_1^n \left[ t \frac{\partial \eta}{\partial x_i} - p_i \right] dx_i.$$

Da dieser Ausdruck ein vollständiges Differential sein soll, hat man wegen der Integrabilitätsbedingungen

$$(42) \quad \frac{\partial \eta}{\partial x_i} = \frac{\partial p_i}{\partial t} \quad i = 1, 2, \dots, n.$$

Außerdem aber kennen wir wegen 3. die Größe

$$(43) \quad \frac{\partial \eta}{\partial t} = \frac{1}{t} \frac{\partial \varepsilon}{\partial t}.$$

Die Gleichungen (42) und (43) erlauben die Entropie  $\eta$  bis auf eine additive Konstante eindeutig zu bestimmen, wenn nur gewisse Integrabilitätsbedingungen zwischen den  $p_i$  und  $\frac{\partial \varepsilon}{\partial t}$  erfüllt sind. Setzt man die Werte (42) in  $d\varepsilon$  ein, so erhält man die Gleichung

$$(44) \quad d\varepsilon = t \frac{\partial \eta}{\partial t} dt + \sum_1^n \left[ t \frac{\partial p_i}{\partial t} - p_i \right] dx_i,$$

die integriert werden kann, sobald die obigen Bedingungen erfüllt sind.

Durch Integration der Gleichungen (42), (43) und (44) erhält man also sämtliche Daten, die man braucht.

Zu genau analogen Rechnungen würde man geführt sein, wenn man statt der spezifischen Wärme bei konstanter Gestalt die spezifische Wärme bei konstanten äußeren Kräften messen würde. Nur müßte man dann nicht die Energie  $\varepsilon$ , sondern das „thermodynamische Potential“

$$\varepsilon - p_1 x_1 - p_2 x_2 - \dots - p_n x_n$$

zunächst berechnen.

## 12. Kristallinische Medien.

Unsere sämtlichen bisherigen Ausführungen und Resultate lassen sich auf den allgemeineren Fall übertragen, wo einige der Medien fest sind und eine kristallinische Struktur besitzen.

Der einzige Unterschied ist der, daß die Größen, welche diese Phasen charakterisieren, von den bisher betrachteten verschieden sind. Neben dem Volumen  $V$  kommen hier die Deformationsinvarianten in Betracht, die in der Elastizitätstheorie definiert werden. Da wir die einzelnen Phasen homogen voraussetzen, sind diese Größen in jedem Punkte einer Phase dieselben und können als charakteristische Merkmale der ganzen Phase angesehen werden.

Statt des Druckes, der hier nicht mehr von der Richtung unabhängig ist, muß man die „mechanischen Invarianten“ einführen, d. h. die Koeffizienten der Differentiale der Deformationsgrößen im Pfaffschen Ausdrucke für die äußere Arbeit, der ebenfalls in der Theorie der Elastizität aufgestellt wird.

Dieses sind im ganzen, wenn man die Größe  $V$  noch hinzunimmt, dreizehn Koordinaten an Stelle der zwei  $V$  und  $p$ , die wir bisher hatten. Diese Zahl kann aber bei speziellen kristallinischen Systemen vermindert werden.

Die chemischen Koordinaten dagegen, d. h. die Größen  $m_{xi}$ , die wir im ersten Abschnitte dieser Arbeit betrachteten, sind hier genau dieselben wie zuvor.

Zwischen diesen verschiedenen Größen existieren aber jetzt gewisse Relationen, auch wenn wir die Phasen einzeln betrachten, während früher Bedingungsgleichungen nur durch Berührung verschiedener Phasen entstehen konnten. Für die Aufstellung dieser Relationen muß ich wieder auf die Elastizitätslehre verweisen.

## 13. Bemerkungen über die Tragweite der thermodynamischen Sätze.

Die Art, wie wir die Hauptresultate der Thermodynamik abgeleitet haben und insbesondere die Begriffe „absolute Temperatur“ und „Entropie“ aufstellten, läßt vermuten (obwohl auch andere Wege für die Aufstellung der Theorie denkbar sind), daß diese Sätze und Begriffe an viele Voraussetzungen geknüpft sind und daß ihr Gültigkeitsbereich ein entsprechend beschränkter ist.

Natürlich sind gewisse Verallgemeinerungen möglich, die ohne weiteres gelingen. So kann man sich von der Voraussetzung, daß die verschiedenen Medien homogen sein sollen, sofort befreien. Man braucht dazu nur die

Zustandskoordinaten, die wir bisher hatten, als Funktionen des Ortes anzusehen und die Definitionen der inneren Energie und der nach außen geleisteten Arbeit mit Hilfe von geeigneten Integralen entsprechend zu modifizieren. Die Schwierigkeiten, die durch derartige Verallgemeinerungen entstehen, sind rein mathematischer Natur; sie lassen sich leicht bei Seite schaffen und beeinträchtigen keineswegs unsere Resultate.

Ähnlich kann man den Fall behandeln, wo Kapillarkräfte zu berücksichtigen sind; eine thermodynamische Behandlung dieses Problems findet sich in der oben zitierten Abhandlung von Gibbs und scheint schon sämtliche Hauptgedanken zu enthalten, die zu einer vollständig befriedigenden Lösung dieser Fragen führen dürften.

Zu Schwierigkeiten ganz anderer Natur führen dagegen die Probleme der Strahlung und der „Bewegung der Wärme“, insbesondere also auch die Thermodynamik bewegter Medien.

Bei den einfachsten Strahlungserscheinungen kommt man, um äquivalente Systeme oder um den Zustand eines Systems zu definieren, mit einer endlichen Anzahl von Koordinaten nicht mehr aus. Denn schon die Emissions- sowie die Dispersions- und Absorptionsfähigkeit einer Substanz müssen für *jede* Wellenlänge angegeben werden, so daß hier nicht bloße *Zahlen*, sondern von einer oder mehreren Variablen abhängende *Funktionen* nötig sind, um diese Eigenschaften zu beschreiben. Es liegt hier derselbe Unterschied vor wie in der Mechanik, wenn man von Systemen mit endlicher Anzahl von Freiheitsgraden zur Mechanik der Kontinua übergeht.

Nun ist der Begriff der Temperatur kein primärer, d. h. man muß die verschiedenen Zustandskoordinaten aufstellen können, ohne von dieser Größe Gebrauch zu machen. Die Temperatur tritt, wie wir sahen, in die Rechnungen ein, indem man gewisse Gleichgewichtsbedingungen betrachtet. Man könnte nun versucht sein, die Temperatur eines strahlenden Mediums  $S_1$  zu *definieren* durch die Bedingung, daß es mit einem unserer früheren Systeme  $S_2$ , das nach Vorigem die Temperatur  $t$  besitzt, im Gleichgewichte sei. Daß aber eine derartige Definition zu Unstimmigkeiten führen kann, liegt auf der Hand: Das System  $S_2$  muß nämlich jetzt ebenfalls als strahlendes Medium angesehen werden; es könnten aber sehr gut zwei Systeme  $S_2'$  und  $S_2''$  existieren, die vom Gesichtspunkte der Strahlung aufgefaßt voneinander verschieden sind, während sie für die gewöhnliche Thermodynamik, die weniger Zustandskoordinaten kennt, genau denselben Gegenstand darstellen. Es braucht daher  $S_1$  nicht zugleich mit  $S_2'$  und  $S_2''$  im Gleichgewichte zu sein, und wenn dies der Fall ist kann dieses System eine Temperatur  $t$  im gewöhnlichen Sinne des Wortes unmöglich besitzen; es muß diese Frage, ehe man sie beantwortet, einer

eingehenden Prüfung unterzogen werden. Ganz ähnliche Bedenken kann man für den Begriff der Entropie geltend machen, deren Definition mit dem der absoluten Temperatur in so engem Zusammenhange steht.

Im Falle, wo die Thermodynamik bewegter Medien (zu welcher man auch die Theorie der Wärmeleitung zählen kann) sich ohne Berücksichtigung der Strahlungserscheinungen behandeln läßt, sind die Schwierigkeiten anderer Natur.

Hier würde man wahrscheinlich jedem materiellen Punkte des Systems eine gewisse Temperatur zuordnen können, die mit der Zeit variiert. Diese Temperatur könnte aber möglicherweise von sämtlichen Zustandskoordinaten, also hier auch von den Geschwindigkeiten abhängen.

Trotzdem könnten für die Bestimmung der Energiefunktion und der Bewegungsgleichungen unsere früheren Methoden nicht zur Anwendung kommen, da wegen der nicht zu vernachlässigenden inneren Reibung alle Vorgänge immer irreversibel sind.

Bonn, den 10. Dezember 1908.

---