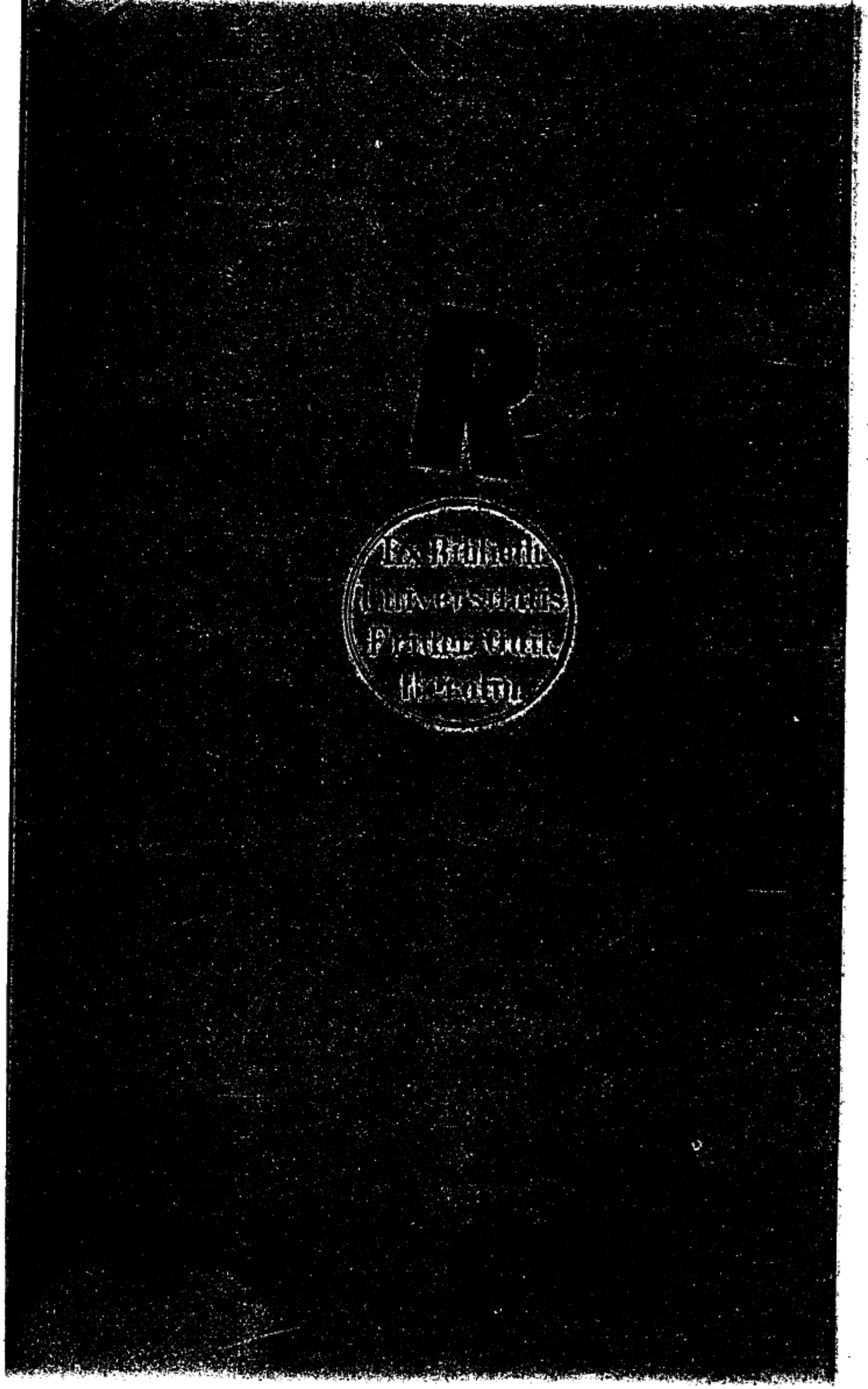

ÜBER DEN

ZWEITEN HAUPTSATZ

DER

MECHANISCHEN WÄRMETHEORIE.

INAUGURALDISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE
AN DER K. UNIVERSITÄT MÜNCHEN

VON

MAX PLANCK.

MÜNCHEN.
THEODOR ACKERMANN.

1879.

Ex Bibliotheca
Universitatis
Frider. Guil.
Berolin.

Einleitung.

Während der erste Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, welcher die Aequivalenz von Wärme und Arbeit ausspricht, vom Princip der Erhaltung der Kraft ausgeht und somit eine in allen Prozessen der ganzen Natur unveränderlich bleibende Grösse behandelt, stellt im Gegensatz dazu der zweite Hauptsatz ein Gesetz dar, nach welchem die Natur bestrebt ist, ihre Prozesse immer nur in einem gewissen Sinne, nach einer bestimmten Richtung hin auszuführen, so dass eine Rückkehr der Welt in einen schon früher einmal innegehabten Zustand unmöglich ist. Den Sinn dieser Richtung, in der alle Veränderungen der Natur vor sich gehen, mathematisch zu fixiren, ist die Bedeutung des zweiten Hauptsatzes in seiner allgemeinsten Form.

R. Clausius, der geniale Begründer der modernen mechanischen Wärmetheorie, hat diesem Satze im Laufe der Zeiten verschiedene Formen gegeben, indem er Anfangs nur sogenannte Kreisprozesse, später dagegen auch beliebige Prozesse der Betrachtung unterwarf und dadurch zu der allgemeinsten Form des Satzes gelangte. Seine Untersuchungen gehen davon aus, dass er in den Naturvorgängen verschiedene Arten von Verwandlungen unterscheidet, nämlich die Verwandlung von Arbeit in Wärme und umgekehrt, ferner den Uebergang einer Wärmemenge aus einer Temperatur in eine andere, endlich auch die Aenderung der Disgregation. Seine Beweisführung stützt sich auf das von ihm zuerst aufgestellte und nun wohl allgemein anerkannte Princip, dass Wärme nicht von selbst, d. h. ohne Compensation, aus einem kälteren in einen wärmeren Körper übergehen kann.

Es giebt indessen noch einen anderen, wie mir scheint, sowohl allgemeineren als auch direkteren Weg, der namentlich auch die etwas umständliche Unterscheidung zwischen verschiedenen Arten von Verwandlungen entbehrlich macht, um zur Ableitung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie zu gelangen, und zwar in seiner allgemeinsten Form, aus welcher sich die spezielleren Folgerungen leicht ergeben.

Diese Ableitung nebst einigen interessanten Anwendungen bildet den ersten Abschnitt der nachfolgenden Abhandlung, während der zweite Abschnitt einer Besprechung der von Clausius für einzelne Verwandlungen eingeführten Aequivalenzwerthe gewidmet ist, deren Bedeutung sich mir nicht auf Verwandlungen von endlicher Grösse zu erstrecken scheint.

Immerhin ist es geboten, nur nach sorgfältigster Prüfung eine Ansicht aufzugeben, die ein Gelehrter wie Clausius aufgestellt hat; verdankt man doch zumeist seinen klassischen Abhandlungen den Aufschwung, welchen die mechanische Wärmetheorie in der neueren Zeit genommen hat.

I. Abschnitt.

Die nächstfolgenden Erörterungen beziehen sich auf alle beliebigen Naturvorgänge, nicht allein aus dem Gebiete der Wärme.

Betrachten wir in der Natur irgend einen Prozess, der eine Reihe von Körpern aus einem bestimmten Anfangszustand in einen bestimmten Endzustand überführt (wobei stets alle Körper, die durch den Prozess irgendwelche Veränderungen erleiden, mit in denselben einbegriffen gedacht werden). Wenn wir uns nun diesen Endzustand als den Anfangszustand eines anderen Prozesses gegeben denken, so sind zwei Fälle möglich: Entweder lässt sich dieser neue Prozess auf irgend eine Weise so einrichten, dass er genau den ehemaligen Anfangszustand herbeiführt, oder es lässt sich dies nicht bewerkstelligen.

Das Eintreten des einen oder anderen Falles hängt offenbar lediglich ab von der Beschaffenheit des Anfangs- und des Endzustandes des erstbetrachteten Prozesses; daher können wir die beiden möglichen Fälle durch folgende anschauliche Bezeichnung unterscheiden: Im ersten Falle hat die Natur gleiche Vorliebe für den Anfangs- und Endzustand, im zweiten Falle hat die Natur mehr Vorliebe für den Endzustand als für den Anfangszustand; denn in jenem Falle ist in der Natur zwischen den beiden Zuständen nach beiden Richtungen hin ein Uebergang möglich, in diesem jedoch nur in einer bestimmten Richtung.

Nach dieser Unterscheidung lassen sich sämmtliche Naturprozesse klassifiziren:

1) in solche, für deren Endzustand die Natur die gleiche Vorliebe hat wie für den Anfangszustand, und die wir neutrale Prozesse nennen möchten.
2) in solche, für deren Endzustand die Natur mehr Vorliebe hat wie für den Anfangszustand — natürliche Prozesse.

Zu den neutralen Prozessen gehören auch die umkehrbaren Prozesse, d. h. diejenigen Prozesse, die auf demselben Wege wieder rückgängig gemacht werden können, wie z. B. die Ausdehnung eines Gases ohne Wärmezufuhr von Aussen unter Ueberwindung eines Druckes, der gleich ist der Expansivkraft des Gases. Ein Beispiel eines nicht direkt umkehrbaren neutralen Prozesses bietet die Bewegung eines ohne Reibung frei fallenden Körpers. Dieser Prozess kann dadurch rückgängig gemacht werden, dass man den Körper, nachdem er eine Strecke hindurch frei gefallen ist, zwingt, auf einer festen Curve zu bleiben, die sich continuirlich wieder nach aufwärts krümmt. Dann wird der Körper (keine Reibung vorausgesetzt) mit der Geschwindigkeit 0 seine anfängliche Ruhelage wieder erreichen und so genau der ehemalige Anfangszustand hergestellt sein.

Es dürfte nicht überflüssig erscheinen, an dieser Stelle noch einige Sätze ausdrücklich hervorzuheben, die sich unmittelbar aus den obigen Definitionen ergeben und für die späteren Betrachtungen von Wichtigkeit sein werden:

1) Ein Prozess kann nicht zugleich natürlich und neutral sein.
2) Ein natürlicher Prozess kann weder durch einen natürlichen noch durch einen neutralen Prozess, ein neutraler nur durch einen neutralen Prozess rückgängig gemacht werden, und das immer.
3) Zerlegt man einen neutralen Prozess in eine Reihe aufeinanderfolgender Einzelprozesse, so bildet jeder dieser Einzelprozesse für sich einen neutralen Prozess.
4) Führt man nach Beendigung eines Prozesses noch einen neutralen Prozess aus, so hat der dadurch vollzogene Gesammtprozess die Beschaffenheit des ersten Prozesses, d. h. je nachdem dieser erste natürlich oder neutral war, ist es auch der Gesammtprozess.

Wir wollen nun die wesentlichen Eigenschaften und Merkmale eines natürlichen und eines neutralen Prozesses aufsuchen. Da diese nur von der Beschaffenheit des Anfangs- und des Endzustandes abhängen, nämlich von der grösseren oder geringeren Vorliebe der Natur für diese Zustände, so werden wir zu der (einstweilen nur hypothetischen) Annahme geführt, dass

> für jeden gegebenen Zustand eines Systems von Körpern eine bestimmte Funktion existirt, abhängig von den Bestimmungsstücken dieses Zustandes, deren Werth das Maass der Vorliebe der Natur für diesen Zustand bildet.

Diese Funktion wollen wir mit S bezeichnen. Denken wir uns nun mit dem betrachteten System von Körpern von dem gegebenen Zustand aus irgend einen neutralen Prozess ausgeführt, der die Körper in einen anderen Zustand versetzt, welchem der Funktionswerth S' entspricht, so haben wir gemäss der Definition von S und der eines neutralen Prozesses:

$$S' - S = 0 \tag{1}$$

War der ausgeführte Prozess ein natürlicher, so ist:

$$S' - S > 0 \tag{2}$$

Für unendlich kleine Prozesse erhält man:

$$dS > 0$$

als Eigenschaften eines natürlichen und eines neutralen Elementarprozesses.

Ebenso sagen wir umgekehrt: Wenn zwei verschiedene Zustände eines Systems von Körpern mit den entsprechenden Funktionswerthen S und S' gegeben sind, so entscheidet der Werth der Grösse $(S' - S)$ darüber, ob in der Natur ein Uebergang vom ersten zum zweiten Zustand, oder vom zweiten zum ersten, oder zwischen beiden Zuständen in beiden Richtungen möglich ist. Ist nämlich $S' - S$ positiv, so haben wir den ersten Fall, ist $S' - S$ negativ, so haben wir den

zweiten Fall, und ist $S' - S = 0$, so haben wir den dritten Fall. Den beiden ersten Fällen entsprechen natürliche Prozesse, dem letzten neutrale Prozesse.

Wenn die Funktion S allgemein bekannt ist, so lässt sich daraus immer die Aufgabe lösen, bei irgend zwei gegebenen Zuständen zu entscheiden, für welchen von beiden die Natur mehr Vorliebe hat, in welcher Richtung also in der Natur ein Uebergang vom einen zum andern möglich ist.

Selbstverständlich müssen die beiden gegebenen Zustände überhaupt vergleichbar sein, d. h. der Uebergang von einem zum andern darf weder mit Verlust von Materie noch mit Verlust von Kraft (im entsprechenden Sinne dieses Wortes) verbunden sein; es müssen vielmehr

1) beide Zustände dieselben Substanzen umfassen, in gleichen Quantitäten,
2) muss in beiden Zuständen die Summe sämmtlicher lebendigen Kräfte und Arbeitsvorräthe (im allgemeinsten Sinne des Wortes) die gleiche sein.

Sind diese beiden Bedingungen nicht erfullt, so ist nach den Naturgesetzen ein Uebergang von dem einen zum anderen Zustand überhaupt nicht denkbar, und die Frage nach der grösseren oder geringeren Vorliebe der Natur für den einen oder anderen Zustand ist an und für sich hinfällig.

Wir können die Ergebnisse der letzten Betrachtungen in folgenden Grundsatz zusammenfassen:

> Zwischen je zwei Zuständen mit den entsprechenden Funktionswerthen S und S', welche den gleichen Vorrath von Materie und Kraft umfassen, ist in der Natur immer ein Uebergang möglich, und zwar in beiden Richtungen, wenn $S' - S = 0$ (durch einen neutralen Prozess), nur vom ersten Zustand zum zweiten, wenn $S' - S > 0$ (durch einen natürlichen Prozess), nur vom zweiten zum ersten, wenn $S' - S < 0$ (durch einen natürlichen Prozess).

Die Funktionswerthe S' und S erstrecken sich hiebei natürlich auf sämmtliche Körper, die in den beiden Zuständen

sich unter irgendwie verschiedenen Verhältnissen befinden, während alle diejenigen Körper unberücksichtigt bleiben können, welche sich in beiden Zuständen vollkommen gleich verhalten.

Wir wollen uns nun speziell zu dem Gebiet der Wärme hinüberwenden und werden nachweisen, dass, wenn man sich auf Prozesse beschränkt, die diesem Gebiete angehören, die Funktion S wirklich existirt und zwar nichts anderes ist, als die in der mechanischen Wärmetheorie unter dem Namen Entropie bekannte Funktion, wie sie Clausius zuerst eingeführt hat. Zugleich wird uns die Anwendung der oben ausgesprochenen Prinzipien den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie in seiner allgemeinsten Form liefern.

Der Weg, auf dem wir verfahren müssen, um die Kennzeichen und Eigenschaften eines natürlichen und eines neutralen Prozesses auf dem Gebiete der Wärme aufzufinden, lässt sich folgendermaassen kennzeichnen: Wir nehmen von mehreren Körpern zwei verschiedene Zustände, welche aber den gleichen Vorrath an Materie und Kraft umfassen, als gegeben an und suchen zunächst die hinreichende Bedingung dafür, dass zwischen ihnen ein neutraler Prozess möglich ist, hierauf die hinreichende Bedingung dafür, dass vom ersten zum zweiten Zustand ein natürlicher Prozess möglich ist. Die Resultate werden uns dann auch in den Stand setzen, die nothwendigen Bedingungen für die obigen Fälle anzugeben, d. h. die Gleichungen, welche gelten müssen, wenn der Uebergang vom ersten zum zweiten Zustand durch einen neutralen oder einen natürlichen Prozess bewerkstelligt werden kann. Zunächst ziehen wir nur solche Körper in den Kreis der Untersuchungen, in denen bei den betrachteten Zustandsänderungen keine innere Arbeit geleistet wird, deren Wärmecapacität constant ist, und die genau dem Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac folgen, also sogenannte vollkommene Gase; denn für diese ergiebt sich der Ausdruck der Entropie unmittelbar, während für alle anderen Körper die Existenz dieser Funktion erst besonders nachgewiesen werden muss.

I. Vollkommene Gase.

Wir beschränken uns zunächst darauf, nur solche Zustände mit einander zu vergleichen, die unendlich wenig von einander verschieden sind, indem die Resultate dann leicht verallgemeinert werden können.

1) Vergleichung zweier Zustände eines einzigen Gases.

Die wahre Wärmecapacität des Gases, auf seine Masse bezogen, sei c, ferner die Constante des Gay-Lussac und Mariotte'schen Gesetzes:

$k = \frac{v \cdot p}{T}$ (v Volumen, p Druck, T absolute Temperatur).

Zu unabhängigen Veränderlichen nehmen wir T und v an, endlich sei bemerkt, dass alle vorkommenden Wärmemengen nach mechanischem Maass gemessen sein sollen.

Nun nehmen wir irgend zwei unendlich wenig von einander verschiedene Zustände des Gases, die durch die entsprechenden Werthe von Temperatur und Volumen charakterisirt sind, als gegeben an.

1. Zustand: T, v
2. Zustand: $T + dT$, $v + dv$

Da nach dem, was wir gesehen haben, beide Zustände, um überhaupt vergleichbar zu sein, ausser dem gleichen Vorrath an Materie auch den gleichen Vorrath an Kraft umfassen müssen, die Energie des Gases im ersten Zustand aber cT, im zweiten $c \cdot (T + dT)$ beträgt, so müssen wir zu dem ersten Zustand noch eine (positive oder negative) Arbeitsmenge $= c \cdot dT$ hinzunehmen, die wir uns als mechanische Arbeit denken. Wir können z. B. in beide Zustände noch einen schweren Körper mit einbegriffen denken, der, unter sonst gleichen Umständen, sich im ersten Zustand auf einer anderen Höhe befindet, als im zweiten, und zwar so, dass die Differenz der in dem Körper in beiden Zuständen vorhandenen mechanischen Arbeitsvorräthe $c \cdot dT$ beträgt. Oder wir können auch annehmen, dass der schwere Körper im einen Zustand in Ruhe befindlich, im andern dagegen (auf der nämlichen Höhe) mit einer gewissen lebendigen Kraft begabt ist, welche dem obigen Arbeitsvorrath entspricht. Wenn wir eine dieser Annahmen machen, so sind beide Zustände mit gleichen Vorräthen von Materie und Kraft versehen, also vollkommen vergleichbar.

Um etwaigen Missverständnissen vorzubeugen, möge hier eine allgemeine Bemerkung Platz finden, die auch für viele der folgenden Betrachtungen gilt: Wenn es sich um die Untersuchung eines Prozesses handelt, der eine Reihe von Körpern aus einem bestimmten Zustand in einen anderen bringt, so ist es für die Beschaffenheit dieses Prozesses vollkommen gleichgiltig, ob durch ihn auch solche Körper, die nicht mit in die beiden Zustände einbegriffen gedacht sind, vorübergehende Aenderungen erleiden, wenn dieselben sich nur beim Endzustand genau wieder ebenso verhalten wie beim Anfangszustand. Denn die Bedingung ist nur die, dass der Prozess, vom Anfangszustand ausgehend, genau den Endzustand herbeiführt, und über die Art des Ueberganges ist keine bedingende Voraussetzung gemacht. Die Beschaffenheit des Prozesses ist nur abhängig von den Bestimmungsstücken des Anfangs- und des Endzustandes, und hiebei können alle diejenigen Körper unberücksichtigt gelassen werden, welche sich in beiden Zuständen unter genau gleichen Verhältnissen befinden.

Zur Auffindung der hinreichenden Bedingung für die Möglichkeit eines neutralen Prozesses zwischen den beiden gegebenen Zuständen denken wir uns zunächst das Gas aus dem ersten Zustand durch einen umkehrbaren Prozess, d. h. unter Ueberwindung eines Druckes, der gleich ist der Expansivkraft des Gases, und ohne Wärmezufuhr von Aussen auf das für den zweiten Zustand erforderliche Volumen $v + dv$ gebracht, wodurch die Temperatur sich in $T + \Delta T$ verändern möge. Dann haben wir die Gleichung:

$$0 = c \cdot \Delta T + p \cdot dv$$

Da nun $p = \frac{k \cdot T}{v}$, so kommt:

(3) $$0 = c \cdot \Delta T + \frac{k\,T}{v}\,dv$$

Der hiedurch herbeigeführte Zustand: $T + \Delta T$, $v + dv$ kann jedenfalls dann durch einen neutralen Prozess in den Zustand: $T + dT$, $v + dv$ übergeführt werden, wenn $\Delta T = dT$; denn in diesem Falle befindet sich ja das Gas bereits in seinem vorgeschriebenen Endzustande und man braucht dann blos noch die mechanischen Arbeitsgrössen in einander übergehen zu lassen, was stets durch einen neutralen Prozess bewerkstelligt werden kann. Durch Substitution von dT statt ΔT in Gleichung (3) erhält man also als hinreichende Bedingung für einen neutralen Prozess zwischen den beiden gegebenen Zuständen:

$$c \cdot dT + \frac{k \cdot T}{v} \cdot dv = 0$$

oder: $$c \cdot \frac{dT}{T} + k \cdot \frac{dv}{v} = 0$$ d. h.

(4) $$dS = 0$$

wenn S die Entropie des Gases bezeichnet.

$$(S = c \cdot \log T + k \cdot \log v + const.)$$

Dies ist die Bedingung, deren Erfüllung jedenfalls einen neutralen Prozess zwischen den beiden Zuständen ermöglicht; denn wenn ein solcher vom ersten zum zweiten Zustand möglich ist, kann gemäss der Definition eines neutralen Prozesses auch in umgekehrter Richtung einer ausgeführt werden.

Gehen wir nun über zur Aufstellung der hinreichenden Bedingung für die Möglichkeit eines natürlichen Prozesses vom ersten zum zweiten Zustand. Ein natürlicher Prozess wird ausgeführt, wenn ein vollkommenes Gas sich ohne Ueberwindung eines äusseren Druckes, also bei constanter Temperatur, ausdehnt.*) Wenn also dv positiv und $dT = 0$ wäre,

*) Mit anderen Worten: Ein vollkommenes Gas kann nicht ohne Compensation bei gleichbleibender Temperatur sein Volumen verkleinern. Dies Prinzip lautet, auf einen beliebigen Körper verallgemeinert: »Ein Körper kann nicht ohne Compensation bei gleichbleibender Energie sein Volumen verkleinern«, und ist ganz analog dem bekannten Clausius'schen Prinzip vom Wärmeübergang aus einem kälteren in einen wärmeren Körper, der nicht ohne Compensation erfolgen kann. Beide Prinzipien bedingen sich gegenseitig; doch habe ich die Benutzung des ersteren deshalb vorgezogen, weil dasselbe nur einen einzigen Körper behandelt.

so könnte der Uebergang vom ersten zum zweiten Zustand jedenfalls durch einen natürlichen Prozess bewerkstelligt werden. Nehmen wir einmal diese beiden Werthe als die gegebenen an und setzen sie in den Ausdruck von dS:

$$c \cdot \frac{dT}{T} + k \cdot \frac{dv}{v}$$

ein, so erhalten wir:

$$dS = k \cdot \frac{dv}{v},$$

einen unter der gemachten Voraussetzung wesentlich positiven Ausdruck, weshalb wir für diesen Fall haben:

(5) $$dS > 0$$

Hieraus lässt sich aber unmittelbar folgern, dass diese Gleichung auch im Allgemeinen die hinreichende Bedingung für die Möglichkeit eines natürlichen Prozesses vom ersten zum zweiten Zustand ausspricht. Denn wenn die beiden gegebenen Zustände dieser Gleichung Genüge leisten, können wir stets durch einen natürlichen Prozess der oben betrachteten Art (indem wir das Gas sich ohne Ueberwindung eines äusseren Druckes gehörig ausdehnen lassen) einen Zustand herbeiführen, in dem die Entropie des Gases die des zweiten Zustandes: $S + dS$ ist, und dann durch einen neutralen Prozess unter Festhaltung dieses Werthes der Entropie das Gas genau in den zweiten gegebenen Zustand bringen. Dann ist die Ueberführung aus dem ersten in den zweiten Zustand im Ganzen durch einen natürlichen Prozess bewerkstelligt.

Die schliesslich noch in einander überzuführenden mechanischen Arbeitsgrössen bedingen stets einen neutralen Prozess und haben also keinen Einfluss auf die Beschaffenheit des ganzen Prozesses; wir können sie also hier, wie auch später überall bei ähnlichen Betrachtungen, unberücksichtigt lassen.

Ebenso ist $dS < 0$ die hinreichende Bedingung für die Möglichkeit eines natürlichen Prozesses vom zweiten zum ersten Zustand. Hieraus ergibt sich nun endlich auch, dass $dS > 0$ und $dS = 0$ zugleich die nothwendigen Bedingungen sind, die erfüllt sein müssen, wenn ein natürlicher oder ein neutraler Prozess vom ersten zum zweiten Zustand möglich sein soll. Denn denken wir uns zunächst den zweiten Zustand durch irgend einen natürlichen Prozess aus dem ersten hervorgegangen, so kann dS nicht $= 0$ sein; denn dann wäre nach Gleichung (4) ein neutraler Prozess möglich, der das gleiche Resultat herbeiführte, was der Annahme widerspricht, weil gemäss den Definitionen der natürlichen und neutralen Prozesse zwischen zwei bestimmten Zuständen nur einerlei Art von Prozessen möglich ist. Ferner kann dS auch nicht < 0 sein; denn dann wäre ein natürlicher Prozess vom zweiten zum ersten Zustand möglich, was ebenfalls mit der gemachten Annahme unvereinbar ist. Folglich muss $dS > 0$ sein.

Ganz auf ähnliche Weise lässt sich zeigen, dass $dS = 0$ die nothwendige Bedingung eines neutralen Prozesses vom ersten zum zweiten Zustand ist.

2) Vergleichung zweier Zustände zweier Gase.

Die beiden gegebenen Zustände seien folgendermaassen charakterisirt:

1) Zustand:

Temperatur des 1. Gases: T_1, Volumen: v_1, Entropie: S_1
» » 2. » T_2, » v_2, » S_2

2) Zustand:

Entropie des 1. Gases: $S_1 + dS_1$
» » 2. » $S_2 + dS_2$

Hiebei müssen wir wieder, damit die beiden Zustände gleiche Vorräthe an Kraft umfassen, einen von ihnen mit einem entsprechenden mechanischen Arbeitsvorrath, gleich der Differenz der Gesammtenergieen beider Zustände, versehen denken. Dann sind die beiden Zustände vollkommen vergleichbar.

Bei der Untersuchung der Merkmale und Eigenschaften eines Prozesses, der vom ersten Zustand ausgehend den zweiten herbeiführt, ist es offenbar gestattet, statt des zweiten Zustandes irgend einen anderen zu substituiren, der durch die nämlichen Entropieen $S_1 + dS_1$ und $S_2 + dS_2$ der beiden Gase (mit dem entsprechenden mechanischen Arbeitsvorrath) bedingt ist. Denn wenn der Uebergang von dem ersten zu diesem eingeschobenen Zustand gemacht ist, kann jedes Gas für sich allein durch einen umkehrbaren Prozess, indem seine Entropie constant bleibt, in den zweiten Zustand gebracht werden, und die Beschaffenheit des ganzen Prozesses wird dadurch nicht geändert, dass man am Schlusse noch einen neutralen Prozess hinzufügt. Daher haben wir auch zur Charakteristik des zweiten Zustandes nur die Werthe der Entropieen angegeben.

Zum Behufe der Aufstellung der hinreichenden Bedingung für die Möglichkeit eines neutralen Prozesses denken wir uns vom ersten Zustand aus einen neutralen Prozess wirklich ausgeführt, der schliesslich genau den zweiten gegebenen, resp. den erwähnten substituirten Zustand herbeiführen, d. h. die beiden Gase auf die Entropieen $S_1 + dS_1$ und $S_2 + dS_2$ bringen soll. Dies kann auf folgende Weise geschehen: Wir bringen zuerst beide Gase, indem wir jedes einzeln ohne Wärmezufuhr von Aussen in umkehrbarer Weise comprimiren, auf die nämliche Temperatur T und setzen sie dann in eine solche Verbindung miteinander, dass sie sich gegenseitig Wärme mittheilen, nicht aber ihren Druck austauschen können. Dies ist natürlich vollkommen denkbar und auch schon wiederholt zu Beweisführungen benutzt worden. Wegen der Gleichheit der Temperaturen werden sich dann die Gase zunächst keine Wärme mittheilen. Nun lasse man aber z. B. das erste Gas sich in umkehrbarer Weise ausdehnen oder zusammenziehen; dann werden sich in jedem Augenblick die Temperaturen in beiden Gasen ausgleichen, mithin wird ein Wärmeaustausch zwischen ihnen stattfinden, und zwar in umkehrbarer Weise. Da hiebei das erste Gas Wärme von Aussen aufnimmt oder abgiebt, wird sich seine

Entropie verändern, und man wird es dahin bringen können, dass dieselbe den Werth $S_1 + dS_1$ annimmt. Sobald dies eingetreten ist, isolire man wieder beide Gase, wobei sich finden möge, dass das zweite Gas die Entropie $S_2 + \Delta S_2$ angenommen hat.

Um nun durch einen neutralen Prozess zum zweiten gegebenen Zustand gelangen zu können, braucht offenbar nur die Bedingung erfüllt zu sein:

(6) $$dS_2 = \Delta S_2$$

Der Werth von ΔS_2 lässt sich leicht angeben: In dem Augenblick, wo die beiden Gase mit der gemeinsamen Temperatur T in wärmeleitende Verbindung gesetzt wurden, waren ihre Entropieen noch S_1 und S_2. Wenn nun in der Folge die Wärmemenge dQ vom zweiten in das erste Gas übergegangen ist, wodurch sich die Entropieen resp. um dS_1 und ΔS_2 änderten, so ist, da dieser Wärmeaustausch in umkehrbarer Weise stattfand:

Für das 1. Gas: $dQ = T \cdot dS_1$

» » 2. » $-dQ = T \cdot \Delta S_2$

woraus durch Addition:

(7) $$dS_1 + \Delta S_2 = 0$$

Führen wir nun die Bedingung der Gleichung (6) hier ein, so ergiebt sich:

(8) $$dS_1 + dS_2 = 0$$

als hinreichende Bedingung für die Möglichkeit eines neutralen Prozesses zwischen den beiden Zuständen.

Wenn die Gleichung (6) nicht erfüllt ist, sondern wenn z. B.

(9) $$dS_2 > \Delta S_2$$

wäre, so würde der Uebergang in den zweiten Zustand durch einen natürlichen Prozess geschehen können. Denn dann könnte man, nachdem Alles in der beschriebenen Weise ausgeführt wurde, das zweite Gas für sich allein schliesslich noch durch einen natürlichen Prozess von der Entropie $S_2 + \Delta S_2$ auf die Entropie $S_2 + dS_2$ bringen, da die früher hiefür abgeleitete Bedingung (5), welche auf diesen Fall angewandt lautet: $dS_2 - \Delta S_2 > 0$, dann gerade durch die Annahme

(9) erfüllt ist. Wenn wir nun aus der stets geltenden Gleichung (7) und aus (9) ΔS_2 eliminiren, so gibt uns:

(10) $$dS_1 + dS_2 > 0$$

eine hinreichende Bedingung für die Möglichkeit eines natürlichen Prozesses vom ersten zum zweiten Zustand.

Umgekehrt ermöglicht $dS_1 + dS_2 < 0$ einen natürlichen Prozess vom zweiten zum ersten Zustand.

Diese hinreichenden Bedingungen erweisen sich endlich auch als die nothwendigen. Denn wenn wir z. B. voraussetzen, dass der zweite Zustand aus dem ersten durch einen natürlichen Prozess hervorgegangen ist, so kann 1) $dS_1 + dS_2$ nicht $= 0$ sein, weil sonst ein neutraler Prozess möglich wäre, 2) kann $dS_1 + dS_2$ nicht < 0 sein, weil sonst vom zweiten zum ersten Zustand ein natürlicher Prozess möglich wäre. Folglich muss $dS_1 + dS_2 > 0$ sein. Ebenso bildet die Gleichung: $dS_1 + dS_2 = 0$ die nothwendige Bedingung für die Möglichkeit eines neutralen Prozesses zwischen beiden Zuständen.

3) Vergleichung zweier Zustände dreier und mehrerer Gase.

Es ist nun leicht, zu zeigen, wie sich die erhaltenen Resultate auf die Vergleichung zweier Zustände von drei und mehreren Gasen ausdehnen lassen. Betrachten wir zunächst 3 Gase:

1. Zustand. Entropieen: S_1 S_2 S_3

2. Zustand. » $S_1 + dS_1$ $S_2 + dS_2$ $S_3 + dS_3$

nebst dem entsprechenden mechanischen Arbeitsvorrath.

Zur Aufstellung der hinreichenden Bedingung für die Möglichkeit eines neutralen Prozesses zwischen beiden gegebenen Zuständen veranstalten wir einen neutralen Prozess, der vom ersten Zustand ausgehend genau den zweiten herbeiführen soll. Zunächst lassen wir das dritte Gas unverändert und denken uns nur mit den beiden ersten Gasen einen umkehrbaren Prozess so ausgeführt, dass die Entropie des ersten Gases $S_1 + dS_1$ wird, wodurch sich die des zweiten Gases

in $S_2 + \Delta S_2$ verändern möge. Diese Umänderung ist nach dem Obigen möglich, wenn die Bedingung besteht:

(11) $$d S_1 + \Delta S_2 = 0$$

Schliesslich haben wir noch die beiden letzten Gase mit den Entropieen $S_2 + \Delta S_2$ und S_3 durch einen neutralen Prozess in ihren Endzustand zu bringen, dem die Entropieen $S_2 + d S_2$ und $S_3 + d S_3$ entsprechen. Die durch diesen letzteren Prozess herbeigeführten Aenderungen der Entropieen sind:

$$d S_2 - \Delta S_2 \text{ und } d S_3,$$

woraus sich die Bedingung ergibt:

(12) $$d S_2 - \Delta S_2 + d S_3 = 0$$

(11) und (12) addirt ergeben:

(13) $$d S_1 + d S_2 + d S_3 = 0$$

die hinreichende Bedingung für die Möglichkeit eines neutralen Prozesses zwischen den beiden gegebenen Zuständen.

Durch vollständige Induktion kann man in einfacher Weise zu dem entsprechenden allgemeinen Resultat für beliebig viele Gase gelangen.

Wir suchen zunächst die hinreichende Bedingung für die Möglichkeit eines neutralen Prozesses zwischen folgenden 2 Zuständen von n verschiedenen Gasmengen:

1. Zustand. Entropieen: $S_1\ S_2 \ldots . S_n$

2. Zustand. » $S_1 + d S_1\ \ S_2 + d S_2 \ldots . S_n + d S_n$

nebst dem entsprechenden mechanischen Arbeitsvorrath.

Bei der Aufstellung der genannten Bedingung machen wir die Voraussetzung, dass die nämliche Bedingung für $(n-1)$ Gasmengen lautet:

(14) $$d S_1 + d S_2 + \ldots + d S_{n-1} = 0$$

Diese Voraussetzung liefert uns, wenn wir das n-Gas unverändert lassen und mit den $(n-1)$ ersten Gasen einen umkehrbaren Prozess ausführen, so dass die Entropieen sich resp. in $S_1 + d S_1,\ S_2 + d S_2, \ldots . S_{n-2} + d S_{n-2},\ S_{n-1} + \Delta S_{n-1}$ verändern, folgende Gleichung als hinreichende Bedingung:

(15) $$d S_1 + d S_2 + \ldots + d S_{n-2} + \Delta S_{n-1} = 0$$

Wenn wir endlich die beiden letzten Gase durch einen umkehrbaren Prozess von den Entropieen $S_{n-1} + \Delta S_{n-1}$ und S_n

auf die Entropieen $S_{n-1} + d S_{n-1}$ und $S_n + d S_n$ bringen, so erhalten wir als fernere Bedingung:

(16) $$d S_{n-1} - \Delta S_{n-1} + d S_n = 0$$

und durch Vereinigung der Gleichungen (15) und (16):

(17) $$d S_1 + d S_2 + \ldots . + d S_n = 0$$

die gesuchte Bedingung.

Nun gilt aber die gemachte Voraussetzung (14) bewiesenermaassen für $n = 4$, folglich auch für alle höheren Werthe von n.

Unmittelbar hieraus ergiebt sich auch die hinreichende Bedingung für die Möglichkeit eines natürlichen Prozesses zwischen den beiden Zuständen in der Richtung vom ersten zum zweiten.

Wenn wir nämlich wieder denselben umkehrbaren Prozess mit den $(n-1)$ ersten Gasmengen ausführen, unter der nämlichen unter Gleichung (14) gegebenen Voraussetzung, wodurch wir auch wieder die Gleichung (15) erhalten, so erübrigt es dann noch, die beiden letzten Gase mit den Entropieen $S_{n-1} + \Delta S_{n-1}$ und S_n in ihren Endzustand mit den Entropieen $S_{n-1} + d S_{n-1}$ und $S_n + d S_n$ überzuführen. Das kann aber immer dann durch einen natürlichen Prozess bewerkstelligt werden, wenn die Summe der Aenderungen beider Entropieen:

(18) $$d S_{n-1} - \Delta S_{n-1} + d S_n > 0$$

(hinreichende Bedingung eines natürlichen Prozesses mit zwei Gasen), folglich erhalten wir durch Vereinigung von (15) und (18):

(19) $$d S_1 + d S_2 + \ldots . + d S_n > 0$$

als gesuchte Bedingung.

Nach Betrachtungen, die ganz analog sind den schon oben geführten, ergiebt sich schliesslich, dass

$$d S_1 + d S_2 \ldots + d S_n \geqq 0$$

auch die nothwendigen Bedingungen für die Möglichkeit eines natürlichen und eines neutralen Prozesses vom ersten zum zweiten Zustand sind.

Wie für solche Zustände, die nur unendlich wenig von

einander verschieden sind, so gelten die entsprechenden Sätze auch für die Vergleichung beliebiger Zustände beliebig vieler vollkommener Gase, was sich durch Integration der erhaltenen Bedingungsgleichungen leicht nachweisen lässt.

Nehmen wir nämlich irgend 2 verschiedene Zustände von n Gasmengen als gegeben an und suchen die hinreichende Bedingung dafür, dass ein neutraler Prozess zwischen ihnen möglich ist.

Der erste Zustand sei charakterisirt durch die Entropieen der Gase $S_1\ S_2 \ldots . S_n$
der zweite durch die Entropieen:

$$S'_1\ S'_2 \ldots . S'_n$$

nebst dem entsprechenden mechanischen Arbeitsvorrath.

Wenn wir nun, vom ersten Zustand ausgehend, irgend einen neutralen Elementarprozess veranstalten, so können wir nach dem Obigen den Gasen beliebige Entropieänderungen ertheilen, wenn nur die Bedingung erfüllt ist:

$$(17) \qquad dS_1 + dS_2 + \ldots + dS_n = 0$$

Setzen wir das Verfahren fort und veranstalten unendlich viele solche Elementarprozesse hintereinander, so gelangen wir durch Integration dieser Gleichung zu endlichen Entropie-Aenderungen, und zugleich zur Bedingung, welcher diese Aenderungen unterliegen:

$$(S'_1 - S_1) + (S'_2 - S_2) + \ldots + (S'_n - S_n) = 0 \text{ oder:}$$

$$(20) \qquad \Sigma(S' - S) = 0$$

welches mithin die gesuchte Bedingung ist. Ebenso ist:

$$(21) \qquad \Sigma(S' - S) > 0$$

die hinreichende Bedingung für die Möglichkeit eines natürlichen Prozesses vom ersten zum zweiten Zustand, und endlich ergiebt sich auch die Nothwendigkeit dieser Bedingungen aus dem Beweis der Unmöglichkeit des Gegentheils. Denn wenn der zweite Zustand aus dem ersten durch einen natürlichen Prozess hervorgegangen ist, so kann nach dem Obigen $\Sigma(S' - S)$ weder $<$ noch $= 0$ sein u. s. w.

Wenn wir den Ausdruck $\Sigma(S' - S)$ den Entropiewerth des Ueberganges aus dem ersten in den zweiten Zustand

nennen, so können wir das erhaltene Resultat folgendermaassen aussprechen: Der Entropiewerth des Ueberganges von einem bestimmten Zustand in einen anderen bestimmten entscheidet durch sein Vorzeichen, ob dieser Uebergang durch einen natürlichen oder einen neutralen Prozess oder gar nicht bewerkstelligt werden kann. Im ersten Falle ist der Entropiewerth positiv, im zweiten $= 0$, im dritten negativ. Nur im zweiten Falle ist in der Natur zwischen den beiden Zuständen ein Uebergang nach beiden Richtungen hin möglich. Hiebei ist nochmals hervorzuheben, dass alle diejenigen Körper Beiträge zum Entropiewerth liefern, welche sich in beiden Zuständen unter verschiedenen Verhältnissen befinden, während dagegen solche Körper unberücksichtigt bleiben können, die sich in beiden Zuständen vollkommen gleich verhalten. Ferner haben auch die in Form mechanischer Arbeit oder mechanischer lebendiger Kraft in beide Zustände einbegriffenen Kraftvorräthe keinen Einfluss auf den Entropiewerth.

Umgekehrt folgt aus dem gewonnenen Satze: Der Entropiewerth eines jeden Prozesses mit vollkommenen Gasen ist positiv oder $= 0$; im ersten Fall ist der Prozess natürlich, im zweiten neutral und kann desshalb rückgängig gemacht werden. Hiedurch ist eine ganz bestimmte Richtung in allen Wirkungen der Natur gekennzeichnet.

Wenn man also mit einer Gruppe von Gasen irgend eine Zustandsänderung mit negativem Entropiewerth herbeiführen will, so ist dieselbe nur dann ausführbar, wenn im Zusammenhang damit eine andere Gruppe eine Zustandsänderung mit positivem Entropiewerth durchmacht, und zwar so, dass der Entropiewerth der Gesammtänderung positiv wird. Man kann daher die zweite Zustandsänderung als die zur Ausführung der ersten nothwendige Compensation ansehen und muss dann als Maass dieser Compensation denjenigen (positiven) Entropiewerth annehmen, welchen die zweite Zustandsänderung haben muss, damit der Entropiewerth der Gesammtänderung wenigstens $= 0$ ist, also die absolute Grösse des Entropiewerthes der ersten Zustandsänderung.

Bevor wir zur Verallgemeinerung dieser Sätze auf beliebige Körper übergehen, wollen wir für einige einfache Fälle die Entropiewerthe wirklich bestimmen und die Resultate der Rechnung mit denen der Erfahrung vergleichen, um daran die vollkommene Uebereinstimmung beider nachzuweisen.

1. Beispiel.

Wir denken uns zwei vollkommene Gase in beliebigen Mengen mit den wahren Wärmecapacitäten c_1 und c_2 (auf die Massen bezogen), den Temperaturen T_1 und T_2 und den Volumina v_1 und v_2.

Ferner seien die Constanten des Gay-Lussac und Mariotte'schen Gesetzes k_1 und k_2, so dass $k_1 = \frac{p_1 v_1}{T_1}$ und $k_2 = \frac{p_2 v_2}{T_2}$, wo p den Druck eines Gases bedeutet.

Es soll der Entropiewerth der Zustandsänderung bestimmt werden, welche eintritt, wenn die Wärmemenge Q vom ersten Gas in das zweite übergeht. Dabei wollen wir die Volumina zunächst als constant voraussetzen.

Zur Berechnung des Entropiewerthes bedarf es nur der Kenntniss der Bestimmungsstücke des Anfangs- und des Endzustandes. Die des ersteren sind: $T_1\ v_1$ und $T_2\ v_2$, die des letzteren: $T'_1\ v_1$ und $T'_2\ v_2$. Es erübrigt also noch, T'_1 und T'_2 zu berechnen. Dies geschieht durch die Gleichungen:

$$c_1 T_1 - Q = c_1 T'_1$$

und andrerseits:

$$c_2 T_2 + Q = c_2 T'_2$$

daraus:

$$T'_1 = T_1 - \frac{Q}{c_1} \tag{22}$$

und

$$T'_2 = T_2 + \frac{Q}{c_2} \tag{23}$$

Folglich der Entropiewerth:

$$\begin{aligned}\Sigma(S'-S) &= (c_1 \log T'_1 + k_1 \log v_1) - (c_1 \log T_1 + k_1 \log v_1) \\ &\quad + (c_2 \log T'_2 + k_2 \log v_2) - (c_2 \log T_2 + k_2 \log v_2) \\ &= c_1 \log \frac{T'_1}{T_1} + c_2 \log \frac{T'_2}{T_2}\end{aligned}$$

oder, wenn man die Werthe von T'_1 und T'_2 einsetzt:

$$\Sigma = c_1 \log\left(1 - \frac{Q}{c_1 T_1}\right) + c_2 \log\left(1 + \frac{Q}{c_2 T_2}\right) \tag{24}$$

Dieser Ausdruck setzt sich nur aus gegebenen Grössen zusammen. Je nach dem Werthe von Q wird der Entropiewerth seine Grösse ändern. Ist er positiv, so kann die Zustandsänderung durch einen natürlichen Prozess vollzogen werden; ist er $= 0$, so geschieht die Ueberführung durch einen neutralen Prozess; ist er aber negativ, so kann die Zustandsänderung in der Natur nicht stattfinden (es sei denn, dass anderweitig ein als Compensation dienender Vorgang mit genügend grossem positiven Entropiewerth stattfände).

Wir wollen nun die Werthe von Σ in ihrer Abhängigkeit von Q untersuchen und zwar zunächst die Ergebnisse der unmittelbaren Anschauung ins Auge fassen.

Um die Ideen zu fixiren, setzen wir ein für allemal fest, dass $T_1 > T_2$. Dann können wir aus der Erfahrung entnehmen, dass die Natur möglichst dahin wirken wird, Wärme aus dem ersten Gas in das zweite zu schaffen, wie sich aus den Gesetzen der Wärmeleitung ergibt.

Wenn also Q negativ ist, d. h. wenn Wärme aus dem zweiten Gas in das erste übergeht, so wird die dadurch herbeigeführte Zustandsänderung keineswegs dem Sinne der Naturwirkungen entsprechen, woraus wir schliessen, dass dann der Entropiewerth Σ negativ ausfallen wird.

Der denkbar kleinste Werth von Q ist $-c_2 T_2$; dann würde nämlich alle Wärme des zweiten Gases in das erste übergehen.

Für $Q = 0$ ist die Zustandsänderung verschwindend, dieselbe wird sich also durch einen neutralen Prozess ausführen lassen, da nur ein solcher sich wieder rückgängig machen lässt. Daraus folgt, dass dann $\Sigma = 0$ ist.

Nun nehmen wir Q positiv an. Für kleine positive Werthe von Q wird die entsprechende Zustandsänderung offenbar durch einen natürlichen Prozess herbeigeführt werden können, d. h. die Natur hat mehr Vorliebe für den zweiten Zustand

als für den ersten, also wird Σ positiv sein. Wenn aber nun Q fortwährend wächst, so wird im zweiten Zustand die Temperatur des ersten Gases: T'_1, stets niedriger, die des zweiten Gases: T'_2, stets höher werden, bis für einen gewissen Werth von Q $T'_1 = T'_2$ wird. Dann hat der Erfahrung gemäss die Natur gewiss mehr Vorliebe für den zweiten Zustand. Für noch grössere Werthe von Q wird T'_1 sogar kleiner werden als T'_2, aber solange die Temperaturdifferenz minimal ist, wird man annehmen müssen, dass die Natur immer noch für den zweiten Zustand mehr Vorliebe behält als für den ersten, weil sie ja im Allgemeinen bestrebt ist, Temperaturdifferenzen möglichst auszugleichen. Es wird aber der Augenblick kommen, wo Q soweit gewachsen ist, und wo die Differenz der Temperaturen im zweiten Zustand so gross geworden ist, dass die Vorliebe der Natur sich wieder zum ersten Zustand herüberneigt. Ein Grenzpunkt wird erreicht werden, wo die Vorliebe der Natur für beide Zustände die gleiche, also $\Sigma = 0$ werden wird, und von diesem Grenzpunkt ab wird bei noch weiterem Wachsthum von Q die Vorliebe für den ersten Zustand grösser, also Σ negativ werden. Der denkbar grösste Werth von Q ist $c_1 T_1$; denn dann würde alle Wärme des ersten Gases in das zweite übergehen. Wenn beide Gasquanta von gleicher Substanz sind und gleiche Volumina und gleiche Dichtigkeiten besitzen, so wird der Grenzpunkt, bei welchem die Vorliebe der Natur für beide Zustände die gleiche ist, offenbar dann erreicht sein, wenn Q so gross ist, dass die Gase ihre Temperaturen gerade ausgetauscht haben. Für den allgemeinen Fall jedoch liefert diese Art der Betrachtung kein scharfes Resultat; letzteres kann nur durch Rechnung erhalten werden.

Wir gehen daher jetzt über zur Untersuchung der unter (24) gegebenen Funktion von Q:

$$(24) \qquad \Sigma = c_1 \cdot log\left(1 - \frac{Q}{c_1 T_1}\right) + c_2 log\left(1 + \frac{Q}{c_2 T_2}\right)$$

Am bequemsten denken wir uns die entsprechenden Werthe von Q und Σ als Abscissen und Ordinaten aufgetragen und

betrachten den Verlauf der so dargestellten Curve. Hiezu dienen die beiden Differenzialquotienten:

$$(25) \qquad \frac{d\Sigma}{dQ} = -\frac{c_1}{c_1 T_1 - Q} + \frac{c_2}{c_2 T_2 + Q} \qquad \text{und}$$

$$(26) \qquad \frac{d^2\Sigma}{dQ^2} = -\frac{c_1}{(c_1 T_1 - Q)^2} - \frac{c_2}{(c_2 T_2 + Q)^2}$$

Aus dem Ausdruck für Σ ersieht man unmittelbar, dass die Curve nur für die Werthe von Q, die zwischen $-c_2 T_2$ und $c_1 T_1$ liegen, reell verläuft. Andere Werthe von Q sind also gar nicht denkbar, wie es den obigen a priori angestellten Betrachtungen entspricht. Für jeden der beiden Grenzwerthe von Q wird $\Sigma = -\infty$.

Ferner folgt aus dem wesentlich negativen Werthe des 2. Differenzialquotienten, dass die Curve ihre convexe Seite stets nach oben richtet und mithin nur ein einziges Maximum hat. Für $Q = 0$ wird $\Sigma = 0$, also schneidet die Curve hier die Abscissenaxe. Der dem Maximum von Σ entsprechende Werth von Q ergiebt sich aus der Gleichung: $\frac{d\Sigma}{dQ} = 0$, also nach (25):

$$-\frac{c_1}{c_1 T_1 - Q} + \frac{c_2}{c_2 T_2 + Q} = 0, \qquad \text{woraus:}$$

$$(27) \qquad Q = \frac{c_1 c_2 \cdot (T_1 - T_2)}{c_1 + c_2}, \qquad \text{also positiv.}$$

Die Curve schneidet also die Abscissenaxe zweimal, einmal vor dem Maximum, für $Q = 0$, und einmal nach dem Maximum. Folglich hat die Gleichung: $\Sigma = 0$, oder nach (24):

$$(28) \qquad c_1 log\left(1 - \frac{Q}{c_1 T_1}\right) + c_2 log\left(1 + \frac{Q}{c_2 T_2}\right) = 0$$

ausser der Wurzel $Q = 0$, noch eine zweite positive Wurzel in Q.

Nun wollen wir die physikalische Bedeutung dieser Resultate untersuchen. Für alle negativen Werthe von Q, von $-c_2 T_2$ bis 0, ist Σ negativ, und die entsprechende Zustandsänderung kann durch keinen Prozess herbeigeführt werden,

d. h. in allen Fällen, wo Wärme aus dem kälteren in's wärmere Gas übergeht, ist kein Prozess möglich. Die Natur hat dann immer für den ersten Zustand mehr Vorliebe wie für den zweiten. Für $Q = 0$ ist $\Sigma = 0$, was einem neutralen Prozess entspricht. Nun folgen zunächst positive Werthe von Σ, also können die entsprechenden Zustandsänderungen durch natürliche Prozesse ausgeführt werden. Das Maximum des Entropiewerthes Σ giebt uns offenbar denjenigen Zustand an, für den die Natur unter den gegebenen Verhältnissen die grösste Vorliebe hat, d. h. den sie, einmal erreicht, nicht mehr verlassen kann, weil von ihm aus dann nur Zustandsänderungen mit negativem Entropiewerth denkbar wären. Der diesem Maximalwerth entsprechende Werth von Q ist unter (27) gegeben, und wenn man mittelst dieses Werthes aus (22) und (23) die ihm entsprechenden Schlusstemperaturen T'_1 und T'_2 berechnet, so findet man:

$$T'_1 = \frac{c_1 T_1 + c_2 T_2}{c_1 + c_2}$$

$$T'_2 = \frac{c_1 T_1 + c_2 T_2}{c_1 + c_2}$$

also $T'_1 = T'_2$. In der That ist dies der Erfahrung gemäss der absolute Gleichgewichtszustand, dem die Natur zustrebt.

Wächst Q noch mehr, wodurch $T'_2 > T'_1$ wird, so bleibt Σ zunächst noch positiv, nimmt aber fortwährend ab; also können die entsprechenden Zustandsänderungen immer noch durch natürliche Prozesse herbeigeführt werden, was auch in Wirklichkeit leicht nachzuweisen wäre. Nur ist dies dann nicht mehr durch unmittelbaren Wärmeaustausch der beiden Gase möglich, weil dieser Weg nur durch den der Maximalentropie entsprechenden Zustand führen würde, von welchem aus ja keine Aenderung mehr möglich ist. Um einen solchen natürlichen Prozess anzustellen, müsste man entweder das Volumen eines der beiden Gase vorübergehend ändern, oder man könnte auch die Volumina constant lassen und ein drittes Gas mit in den Prozess hineinziehen, das sich am Schluss desselben wieder genau in seinem ursprünglichen Zustand befinden müsste.

Im weiteren Verlauf schneidet die Curve die Abscissenaxe zum zweiten Male. Dies ist der oben besprochene Grenzpunkt, bei welchem die Natur wieder gleiche Vorliebe für beide Zustände hat. Der entsprechende Werth von Q ist die zweite Wurzel der transcendenten Gleichung $\Sigma = 0$. (28). Dass für diesen Werth von Q die beiden Zustände sich wirklich durch einen neutralen Prozess ineinander überführen lassen, wäre leicht zu zeigen durch Veranstaltung eines umkehrbaren Prozesses, der dann gerade die in (28) gegebene Bedingung erfordert. Indess würde uns eine genaue Beschreibung desselben hier zu weit führen. Für den speziellen Fall: $c_1 = c_2$ liefert die Gleichung (28) ausser der Wurzel $Q = 0$ den Werth:

$$Q = c_1 (T_1 - T_2),$$

woraus mittelst (22) und (23) sich die Schlusstemperaturen ergeben:

$$T'_1 = T_2 \text{ und } T'_2 = T_1$$

also haben sich die Temperaturen gerade ausgetauscht, wie es oben vorausgesagt war.

Für noch grössere Werthe von Q wird Σ wieder negativ und nimmt fortwährend ab, bis es für $Q = c_1 T_1$ den Werth $-\infty$ erreicht. Für alle diese Fälle ist also kein Prozess in der Richtung vom ersten zum zweiten Zustand möglich.

Bemerkenswerth ist, dass für sehr kleine Werthe von Q der Entropiewerth Σ nur abhängt von Q und den Temperaturen T_1 und T_2, nicht aber von den Wärmecapacitäten c_1 und c_2. Nehmen wir nämlich Q unendlich klein an, so verwandelt sich die Gleichung (24):

$$\Sigma = c_1 \log\left(1 - \frac{Q}{c_1 T_1}\right) + c_2 \log\left(1 + \frac{Q}{c_2 T_2}\right)$$

in:

$$\Sigma = c_1 \cdot \left(-\frac{Q}{c_1 T_1}\right) + c_2 \cdot \frac{Q}{c_2 T_2}$$

oder:

$$\Sigma = Q \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

2. Beispiel.

Wir nehmen wieder zwei vollkommene Gase in dem nämlichen Zustand wie im vorigen Beispiel als gegeben an, aber diesmal von gleicher Temperatur T und wollen den Entropiewerth der Zustandsänderung berechnen, welche dadurch eintritt, dass die Volumina v_1 und v_2 sich ändern, während die Temperatur beider Gase im zweiten Zustand die nämliche wie im ersten sein soll. Wenn die Volumina im zweiten Zustand v'_1 und v'_2 sind, so ergibt sich offenbar der Entropiewerth des Ueberganges aus dem ersten in den zweiten Zustand als:

$$\Sigma\,(S' - S) = k_1 \log \frac{v'_1}{v_1} + k_2 \log \frac{v'_2}{v_2} \tag{29}$$

Wenn $v_1' > v_1$ und $v_2' > v_2$, so ist Σ positiv, also ein natürlicher Prozess möglich, wie man auch unmittelbar daraus ersehen kann, dass man beide Gase ohne Drucküberwindung sich ausdehnen lässt.

Wenn aber z. B. $v_1' > v_1$ und $v_2' < v_2$, so kann Σ positiv oder negativ oder $= 0$ sein. Im letzteren Falle ist ein neutraler Prozess zwischen beiden Zuständen möglich, und man kann dann die Ausdehnung des ersten Gases als die zur Volumenverminderung des zweiten erforderliche Compensation ansehen.

Wir wollen uns jedoch im Folgenden darauf beschränken, denjenigen Zustand zu bestimmen, der unter den gegebenen Bedingungen von der Natur am meisten bevorzugt wird, von welchem aus also kein natürlicher Prozess mehr möglich ist. Dieser Zustand entspricht dem Maximum des Entropiewerthes und es handelt sich darum, die entsprechenden Werthe von v'_1 und v'_2 zu finden. Lässt man diese beiden Grössen ganz willkürlich, so ergibt sich, dass Σ unendlich grosse Werthe annehmen kann, indem in der That beide Gase durch natürliche Prozesse, ohne Drucküberwindung, ihr Volumen fortwährend vergrössern können. Wir wollen daher die Bedingung setzen, dass das Gesammtvolumen beider Gase constant ist, also:

$$v'_1 + v'_2 = v_1 + v_2, \qquad \text{woraus:}$$

$$d\,v'_1 + d\,v'_2 = 0. \tag{30}$$

Nun bestimmen wir das Maximum des Entropiewerthes. Hiefür ist nach (29), da v_1 und v_2 constant:

$$d\,\Sigma = \frac{k_1\,d\,v'_1}{v'_1} + \frac{k_2\,d\,v'_2}{v'_2} = 0$$

folglich unter Berücksichtigung von (30):

$$\frac{k_1}{v'_1} = \frac{k_2}{v'_2} \tag{31}$$

$$\text{also auch } k_1 \frac{T}{v'_1} = k_2 \frac{T}{v'_2}$$

$$\text{oder: } p'_1 = p'_2$$

d. h. die Drucke der beiden Gase streben sich auszugleichen, wie es auch die Erfahrung lehrt, wenn man beide Gase in solche Berührung bringt, dass ihre Druckkräfte aufeinander wirken können, und dabei ihr Gesammtvolumen constant hält.

3) Beispiel.

Wir wollen noch einen sehr einfachen Fall betrachten, bei dem auch mechanische Arbeit geleistet wird. Denken wir uns zu diesem Zweck ein einziges vollkommenes Gas in 2 verschiedenen Zuständen, die durch die Volumina v, v' und durch die Temperaturen T, T' charakterisirt sein sollen, wobei wir uns behufs der Vergleichbarkeit dieser beiden Zustände in einen derselben einen entsprechenden mechanischen Arbeitsvorrath einbegriffen denken müssen, so ist der Entropiewerth des Ueberganges aus dem ersten in den zweiten Zustand:

$$S' - S = c \log \frac{T'}{T} + k \log \frac{v'}{v}$$

Hieraus folgt, dass der Uebergang jedenfalls dann durch einen natürlichen Prozess bewerkstelligt werden kann, wenn $T' > T$ und $v' \geq v$. In der That: lassen wir das Gas sich ohne Ueberwindung eines Druckes beliebig ausdehnen, so erhalten wir bei der nämlichen Temperatur ein grösseres Volumen. Wenn wir dann das Gas durch Compression wieder in sein altes Volumen zurückbringen, so haben wir bei dem nämlichen

Volumen eine erhöhte Temperatur. Will man aber die Temperatur des Gases erniedrigen, so dass $T' < T$, so muss nothwendig als Compensation das Volumen sich entsprechend vergrössern, und umgekehrt; nie wird es jedoch gelingen, ohne bei anderen Körpern Veränderungen hervorzurufen, die Temperatur des Gases bei gleichbleibendem Volumen zu erniedrigen oder das Volumen bei derselben Temperatur zu verkleinern. Denn eine solche Zustandsänderung hat einen negativen Entropiewerth, kann also nicht ohne einen anderen, als Compensation dienenden, natürlichen Prozess ausgeführt werden.

II. Beliebige Körper.

Die Verallgemeinerung des entwickelten Satzes auf alle beliebigen Körper erfordert zunächst den Nachweis der Existenz der Entropie-Funktion für jeden Körper, d. h. den Nachweis, dass für jeden Körper der Ausdruck:

$$\frac{dU + p \cdot dv}{T} \tag{32}$$

wobei dU den Zuwachs der Energie (Wärme + innerer Arbeit) und p den Druck des Körpers nach Aussen bedeutet (beide als Funktionen von T und v gedacht), das vollständige Differenzial einer Funktion von T und v ist; denn dann erst ist bewiesen, dass das Integral dieses Ausdrucks, die Entropie, durch den augenblicklichen Zustand des Körpers seinem Werthe nach ganz bestimmt ist. — Clausius hat diesen Nachweis geliefert durch die erste Form, in welcher er den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie veröffentlichte, indem er einen Kreisprozess betrachtete und die verschiedenen Arten der dabei eintretenden Verwandlungen untersuchte. Wir wollen zu demselben Nachweis auch den nämlichen Kreisprozess benutzen, jedoch die Beweisführung auf wesentlich andere Hilfsmittel stützen, nämlich auf die bisher gewonnenen Resultate bei der Betrachtung vollkommener Gase, indem die dort entwickelten Sätze gerade in diesem Beweis eine interessante Anwendung finden.

Beweis des zweiten Hauptsatzes in seiner Anwendung auf einen Kreisprozess.

Wir denken uns mit einem beliebigen Körper einen beliebigen (umkehrbaren oder nicht umkehrbaren) Kreisprozess ausgeführt, nämlich in der Weise, dass der Körper nach der Reihe beliebigen Druckkräften ausgesetzt, comprimirt und dilatirt wird, zugleich mit verschiedenen, theils wärmeren, theils kälteren, Wärmereservoiren in Verbindung gebracht und schliesslich durch alle diese Veränderungen wieder in seinen anfänglichen Zustand, d. h. auf das ursprüngliche Volumen und die ursprüngliche Temperatur, zurückgeführt wird.

Der Allgemeinheit wegen wollen wir gleich annehmen, dass jedes Wärmereservoir nur eine verschwindend kurze Zeit lang mit dem Körper in Verbindung stehe, wodurch wir genöthigt sind, unendlich viele Wärmereservoire anzunehmen; ferner wollen wir voraussetzen, dass sämmtliche Wärmereservoire aus Behältern vollkommener Gase bestehen, deren Volumina constant gehalten werden. Diese Beschränkung wird der erforderlichen Tragweite des Beweises keinen Eintrag thun.

Am Anfang des Kreisprozesses sei die in irgend einem Reservoir enthaltene Wärmemenge Q, ihre Temperatur T; im Laufe des Prozesses möge das Reservoir die Wärmemenge dQ an den Körper abgeben, wodurch die Temperatur auf $T - dT$ erniedrigt wird. dQ und dT sind also entweder beide positiv oder beide negativ. Ist die wahre Wärmecapacität des Gases (auf seine Masse bezogen) c, so hat man:

$$dQ = c \cdot dT \tag{33}$$

Der Kreisprozess bildet einen natürlichen oder einen neutralen Prozess; vergleichen wir den Anfangszustand und den Endzustand desselben mit einander. Da der den verschiedenen Veränderungen unterliegende Körper in beiden Zuständen sich unter genau gleichen Verhältnissen befindet, so kann man ihn bei der Vergleichung beider Zustände vollständig ausser Acht lassen. Die einzige Veränderung, die

eingetreten ist, besteht vielmehr darin, dass 1) die Wärmereservoire ihren Zustand geändert haben, und dass 2) eine gewisse mechanische Arbeit geleistet worden ist.

Beide Zustände umfassen mithin nur vollkommene Gase und einen mechanischen Arbeitsvorrath, und da der Endzustand durch einen Prozess aus dem Anfangszustand hervorgegangen ist, so können wir auf diesen Prozess den Satz vom Entropiewerth anwenden, welcher besagt, dass dieser Entropiewerth stets positiv, oder für den Fall eines neutralen Prozesses = 0 ist, wobei die geleistete mechanische Arbeit gar nicht in den Entropiewerth eingeht.

Bilden wir daher den Entropiewerth $\Sigma(S'-S)$, so haben wir zunächst für irgend ein einzelnes Wärmereservoir, da seine Anfangstemperatur T, seine Endtemperatur $T-dT$ ist, während sein Volumen constant bleibt:

$$S' - S = c \log (T - dT) - c \log T$$
$$= -c \cdot \frac{dT}{T}$$

aber nach (33): $\quad c \cdot dT = dQ$

folglich für ein einzelnes Wärmereservoir.

$$S' - S = -\frac{dQ}{T}$$

Also der Entropiewerth des Kreisprozesses:

(34) $$\Sigma(S' - S) = -\int \frac{dQ}{T} > 0, \qquad \text{oder:}$$

(35) $$\int \frac{dQ}{T} < 0,$$

wobei das Integral über alle Reservoire zu erstrecken ist.

Diese Gleichung ist diejenige, in welcher Clausius zuerst den zweiten Hauptsatz veröffentlicht hat; dQ bedeutet darin die zu irgend einer Zeit vom Körper aufgenommene Wärmemenge, T ihre Temperatur, und das Integral ist über alle aufgenommenen (und abgegebenen) Wärmemengen zu erstrecken.

Nehmen wir nun den speziellen Fall an, dass der Kreisprozess umkehrbar ist, d. h. dass 1) die wirkenden äusseren

Druckkräfte jedesmal gleich denjenigen des Körpers zu setzen sind und 2) jedes Wärmereservoir im Augenblick seiner Wirksamkeit gleiche Temperatur mit dem Körper hat, so erhalten wir einen neutralen Prozess und mithin die Gleichung:

(36) $$\int \frac{dQ}{T} = 0$$

In diesem Falle bedeutet aber T zugleich auch die Temperatur des Körpers zur Zeit der Aufnahme der Wärmemenge dQ, und diese letztere hat dann den Werth

$$dQ = dU + p \cdot dv \qquad \text{vgl. (32)}$$

so dass die daraus folgende Gleichung:

$$\int \frac{dU + p\,dv}{T} = 0$$

sich nur aus Bestimmungsstücken des Körpers (Funktionen der unabhängigen Variabeln T und v) zusammensetzt. Hiebei ist die obere Grenze des Integrals identisch mit der unteren, weil der Anfangs- und der Endzustand des Körpers derselbe ist. Daraus folgt sogleich, dass, wenn man vom Anfangszustand bis zu einem beliebigen anderen Zustand integrirt, der Werth des Integrals ein ganz bestimmter ist, nur abhängig von den Grenzen, oder mit anderen Worten, dass der Ausdruck $\frac{dU + p\,dv}{T}$ ein vollständiges Differenzial ist, so dass wir setzen können:

(37) $$\frac{dU + p\,dv}{T} = dS$$

Die Entropie S ist also ihrem Werthe nach (bis auf eine additive Constante) durch den Zustand des Körpers vollkommen bestimmt, und dies ist das Resultat, welches wir aus dem obigen Beweis zu ziehen hatten.

Wir sind nun in den Stand gesetzt, alle Betrachtungen, die wir behufs des Entropiewerthes eines Prozesses mit vollkommenen Gasen anstellten, hier bei beliebigen Körpern in ganz ähnlicher Weise zu wiederholen und so die dort gefundenen Resultate zu verallgemeinern. Da die Behandlung der einzelnen Fälle der dortigen vollkommen analog ist, können

wir uns hier darauf beschränken, nur kurz die leitenden Gesichtspunkte anzugeben und im Uebrigen auf die dortigen Ausführungen hinzuweisen.

Zunächst wenden wir uns wieder zur Vergleichung von solchen Zuständen, die unendlich wenig von einander verschieden sind.

1. Vergleichung zweier Zustände eines einzigen Körpers.

Die beiden gegebenen Zustände seien:

1. Zustand: Temperatur T, Volumen v
2. » » $T + dT$ » $v + dv$

Damit die beiden Zustände auch den gleichen Vorrath an Kraft umfassen, denken wir uns zu dem ersten noch einen mechanischen Arbeitsvorrath hinzugefügt von der Grösse dU (der Differenz der Energieen des Körpers in beiden Zuständen).

Die hinreichende Bedingung für die Möglichkeit eines neutralen Prozesses ergiebt sich aus der Ausführung eines umkehrbaren Prozesses vom ersten Zustand aus, der den Körper auf das Volumen $v + dv$ bringen soll, wobei er die Temperatur $T + \Delta T$ annehmen möge. Dann haben wir, da die von Aussen hinzugekommene Wärme $= 0$ ist:

$$0 = \Delta U + p \cdot dv \tag{38}$$

wobei ΔU den durch die Aenderungen ΔT und dv von Temperatur und Volumen bedingten Zuwachs der Energie und p den Druck des Körpers nach Aussen hin bedeutet. Ein Uebergang von diesem Zustand: $T + \Delta T$, $v + dv$ zu dem zweiten gegebenen Zustand ist jedenfalls dann durch einen neutralen Prozess möglich, wenn $\Delta T = dT$; mithin erhalten wir durch Substitution von dT statt ΔT in (38) als hinreichende Bedingung eines neutralen Prozesses:

$dU + p\,dv = 0$, oder durch Division mit T nach (37):

$$dS = 0 \tag{39}$$

Gehen wir nun über zur Aufstellung der hinreichenden Bedingung eines natürlichen Prozesses vom ersten zum

zweiten Zustand. Wie bei den vollkommenen Gasen, so beruht auch hier alles Folgende auf der Annahme, dass ein natürlicher Prozess ausgeführt wird, wenn ein Körper sich ohne Ueberwindung eines äusseren Druckes, also bei gleichbleibender Energie, ausdehnt. (Vgl. die Anmerkung auf Seite 10.) Wenn also $dU = 0$ und dv positiv gegeben wäre, so hätten wir einen natürlichen Prozess vom ersten zum zweiten Zustand; dann wäre, da nach (37): $dS = \frac{dU + p\,dv}{T}$, für diesen Fall $dS = \frac{p\,dv}{T}$, also wesentlich positiv, d. h.

$$dS > 0 \tag{40}$$

Hieraus lässt sich beweisen, dass dies auch im Allgemeinen die hinreichende Bedingung der Möglichkeit eines natürlichen Prozesses vom ersten zum zweiten Zustand ist. Denn wenn die beiden gegebenen Zustände diese Bedingung erfüllen, so lässt sich aus dem ersten Zustand durch einen natürlichen Prozess der eben betrachteten Art (durch Ausdehnung des Körpers ohne Drucküberwindung) die Entropie des Körpers auf den grösseren Werth $S + dS$ bringen und dann durch einen neutralen Prozess unter Festhaltung dieses Werthes der Entropie der zweite Zustand herbeiführen. Dann ist der ganze Uebergang durch einen natürlichen Prozess erfolgt.

Ebenso ist $dS < 0$ die hinreichende Bedingung für die Möglichkeit eines natürlichen Prozesses vom zweiten zum ersten Zustand, d. h. für die Unmöglichkeit eines Prozesses vom ersten zum zweiten Zustand.

Endlich ergeben sich (39) und (40) auch als die nothwendigen Bedingungen für einen neutralen und einen natürlichen Prozess vom ersten zum zweiten Zustand.

2) Vergleichung zweier Zustände zweier Körper.

Gegebene Zustände:

1. Zustand. $T_1\ v_1\ S_1,\ T_2\ v_2\ S_2$
2. Zustand. $S_1 + dS_1,\ S_2 + dS_2$

wobei der erste Zustand noch mit dem entsprechenden mechanischen Arbeitsvorrath ($= dU_1 + dU_2$) zu versehen ist.

Auch hiebei lässt sich das Verfahren bei den vollkommenen Gasen in Anwendung bringen, indem wir zunächst zur Bestimmung der hinreichenden Bedingung für die Möglichkeit eines neutralen Prozesses beide Körper einzeln durch umkehrbare Compression auf die gleiche Temperatur T bringen. Indessen könnte man in der Ausführung dieses Prozesses eine Schwierigkeit erblicken, zumal wenn die gegebenen Temperaturen T_1 und T_2 sehr weit auseinanderliegen; wir wollen daher noch ein anderes Beweisverfahren einschlagen, welches nur minimale Aenderungen der Temperaturen beider Körper erfordert und auch oben bei den vollkommenen Gasen hätte angewendet werden können. Es beruht ebenfalls auf der Ausführung eines neutralen Prozesses, der, vom ersten Zustand ausgehend, die beiden Körper auf die Entropieen $S_1 + dS_1$ und $S_2 + dS_2$ bringen soll.

Wir nehmen ein beliebiges Quantum eines vollkommenen Gases zu Hilfe, das den Prozess vermitteln muss und zwar von der Anfangstemperatur T_1 des ersten Körpers. Dieses Gas bringen wir in wärmeleitende Verbindung mit dem ersten Körper und lassen es in dieser Verbindung sich in umkehrbarer Weise ausdehnen resp. zusammenziehen; hiedurch wird die Entropie des ersten Körpers geändert und man kann dieselbe daher auf den Werth $S_1 + dS_1$ bringen. Hierauf isolire man das vermittelnde Gas und bringe es durch einen umkehrbaren Prozess ohne Wärmezufuhr von Aussen auf die Temperatur T_2 des zweiten Körpers; jetzt wird es mit dem letzteren in wärmeleitende Verbindung gesetzt und so derselbe in umkehrbarer Weise auf die Entropie $S_2 + dS_2$ gebracht. Endlich wird das Gas wieder isolirt. Wenn es nun dabei seine anfängliche Entropie wieder besitzt, so kann es durch einen umkehrbaren Prozess wieder in seinen ursprünglichen Zustand gebracht werden und dann ist der Endzustand des gesammten umkehrbaren Prozesses der

verlangte; denn das vermittelnde Gas verhält sich genau ebenso wie am Anfang und die beiden gegebenen Körper sind in die verlangten Zustände übergeführt worden. Ist aber diese Bedingung nicht erfüllt, so ist nicht genau der zweite gegebene Zustand herbeigeführt, weil ausser den gegebenen noch ein dritter Körper Veränderungen erlitten hat. Wir wollen nun die entsprechenden Gleichungen aufstellen.

Beim ersten Theil des umkehrbaren Prozesses ist das Gas mit dem ersten Körper, beide mit der Temperatur T_1, in wärmeleitender Verbindung. Dabei möge sich die Entropie S des Gases in $S + dS$ abändern. Dann ist, wenn die Wärmemenge dQ aus dem Körper in das Gas übergegangen ist:

Für das Gas: $$dQ = T_1\, dS$$

Für den Körper: $$-dQ = T_1\, dS_1,$$ daraus:

(41) $$dS + dS_1 = 0$$

In der Folge, während das Gas auf die Temperatur T_2 gebracht wird, bleibt seine Entropie $S + dS$ unverändert. Dann aber wird es mit dem zweiten Körper in wärmeleitende Verbindung gesetzt, wodurch es die Entropie $S + dS + \Delta S$ annehmen möge. Dann haben wir ganz analog der Gleichung (41)

(42) $$\Delta S + dS_2 = 0$$

Wenn nun das Gas seine anfängliche Entropie S wieder besitzt, also wenn:

(43) $$dS + \Delta S = 0$$

so ist, durch Addition von (41) und (42):

(44) $$dS_1 + dS_2 = 0$$

nach den obigen Ausführungen die hinreichende Bedingung für die Möglichkeit eines neutralen Prozesses vom ersten zum zweiten Zustande. Wenn aber die Gleichung (43) nicht erfüllt ist, sondern wenn z. B. am Schluss des umkehrbaren Prozesses die Entropie des Gases kleiner ist als am Anfang, also wenn

(45) $$dS + \Delta S < 0$$

so kann man offenbar den zweiten gegebenen Zustand dadurch herbeiführen, dass man schliesslich noch das Gas für

sich einen natürlichen Prozess ausführen lässt, der seine Entropie wieder bis auf S vergrössert und es dadurch in seinen ursprünglichen Zustand zurückbringt. Dann war der im Ganzen ausgeführte Prozess ein natürlicher; mithin liefert uns die Voraussetzung (45), welche die Gleichung (44) verwandelt in:

(46) $$dS_1 + dS_2 > 0$$

die hinreichende Bedingung für die Möglichkeit eines natürlichen Prozesses vom ersten zum zweiten Zustand.

Die folgenden Schlussfolgerungen sind dieselben wie oben bei den vollkommenen Gasen.

3) Vergleichung zweier Zustände mehrerer Körper.

Die noch übrigen wesentlichen Erörterungen, nämlich die Verallgemeinerung auf mehrere Körper und auf endliche Zustandsunterschiede lassen sich direkt von oben hieher übertragen, so dass wir uns damit begnügen können, gleich das allgemeine Resultat auszusprechen, auf dem unsere gesammte Beweisführung gipfelt.

Wenn von einer beliebigen Anzahl von beliebigen Körpern irgend zwei verschiedene Zustände, welche aber den gleichen Vorrath an Materie und Kraft umfassen, gegeben sind, und die Entropie irgend eines dieser Körper im ersten Zustand S, im zweiten Zustand S' ist, so nennen wir den Ausdruck:

(47) $$\Sigma(S' - S)$$

den Entropiewerth des Ueberganges aus dem ersten in den zweiten Zustand. Hiebei ist das Summenzeichen auf alle Körper zu erstrecken, welche sich in beiden Zuständen unter verschiedenen Verhältnissen befinden; dagegen gehen mechanische Arbeitsvorräthe und mechanische lebendige Kraft nicht in diesen Ausdruck ein. Dann haben wir folgenden Satz:

> Je nachdem der Entropiewerth $= 0$, positiv oder negativ ist, lässt sich der Uebergang zwischen den beiden Zuständen in beiden Richtungen, oder nur in der Richtung vom ersten zum zweiten, oder nur in der Richtung vom zweiten zum ersten Zustand in der Natur bewerkstelligen.

(Dem ersten Fall entsprechen neutrale Prozesse, den beiden letzten natürliche Prozesse.)

> Umgekehrt: Der Entropiewerth eines jeden Prozesses ist positiv oder auch $= 0$. (Im ersten Fall ist der Prozess natürlich, im zweiten neutral.)

Dieser Satz ist als die allgemeinste Form des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie anzusehen. Die Umkehrung wurde schon von Clausius ausgesprochen durch den Satz: »Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu«, während die erste Form, die eine noch etwas grössere Allgemeinheit in sich schliesst, meines Wissens noch nicht aufgestellt worden ist. — Um also mit einer Gruppe von Körpern eine Zustandsänderung mit negativem Entropiewerth herbeiführen zu können, ist eine andere, damit in Verbindung stehende, mit einer anderen Gruppe von Körpern ausgeführte Zustandsänderung mit positivem Entropiewerth erforderlich, in der Weise, dass der Entropiewerth der Gesammtänderung positiv oder wenigstens $= 0$ ist. Man kann daher den absoluten Werth des negativen Entropiewerthes der auszuführenden Zustandsänderung als das Maass der zu ihrer Ermöglichung nothwendigen Compensation und die zweitbesprochene Zustandsänderung als Compensation betrachten.

Hiebei muss aber im Allgemeinen bemerkt werden, dass, wenn eine Zustandsänderung mit positivem Entropiewerth vorliegt, die also in der Natur stattfinden kann, nicht jede beliebige Art des Ueberganges von der Natur wirklich vollzogen wird, sondern dass z. B. sehr wohl Gleichgewicht bestehen kann, auch wenn das absolute Maximum des Entropiewerthes noch nicht erreicht ist. Denn der Satz vom Entropiewerth sagt nur aus, dass eine solche Zustandsänderung durch geeignete Anordnung der äusseren Bedingungen des Systems von Körpern stets bewerkstelligt werden kann. Wir wollen den vorstehenden Satz zunächst noch auf zwei einfache Fälle, nämlich auf Wärmeleitung und Reibung anwenden, um daran seine Uebereinstimmung mit der direkten Erfahrung zu prüfen.

1. Beispiel. Wärmeleitung.

Denken wir uns irgend zwei verschiedene Körper, deren Zustände gegeben sind; es soll der Entropiewerth der Zustandsänderung bestimmt werden, die dadurch eintritt, dass eine Wärmemenge Q aus dem 1. Körper in den 2. übertritt.

Diese Aufgabe ist in der gegebenen Form unbestimmt; denn der Entropiewerth:

$$(S'_1 - S_1) + (S'_2 - S_2)$$

(wobei die Indices sich auf die beiden Körper beziehen) erfordert zu seiner Bestimmung die vollständige Kenntniss auch des Endzustandes, und dieser wird offenbar nicht durch die übergegangene Wärme Q allein bedingt, sondern auch durch die sonstigen möglichen Zustandsänderungen der beiden Körper, als: Aenderungen des Volumens oder des Druckes u. s. w.

Um daher die Aufgabe noch etwas mehr zu fixiren, fügen wir die Bedingung hinzu, dass bei etwaigen Volumenveränderungen der beiden Körper der äussere Druck jedesmal gleich dem Gegendruck des betr. Körpers zu setzen ist, mit anderen Worten: dass die Volumenveränderungen in umkehrbarer Weise stattfinden.

Auch jetzt ist die Aufgabe im Allgemeinen noch unbestimmt, je nachdem der Wärmeübergang z. B. bei constanten Volumina oder bei constantem Druck stattfindet; jedoch lässt sich in diesem Fall für einen unendlich kleinen Werth von Q zeigen, dass die Aufgabe eine bestimmte Lösung hat. Lassen wir nämlich die unendlich kleine Wärmemenge dQ vom ersten in den zweiten Körper übergehen, deren Anfangstemperaturen T_1 und T_2 sein mögen, so haben wir vermöge der angenommenen Bedingung, dass äusserer Druck und Gegendruck gleich sind:

(48) Für den ersten Körper: $$-dQ = T_1 \cdot dS_1$$

(49) Für den zweiten Körper: $$dQ = T_2 \cdot dS_2$$

Also der Entropiewerth der Zustandsänderung:

(50) $$dS_1 + dS_2 = dQ \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

ganz unabhängig von den Volumina beider Körper, sowie von den eintretenden Temperaturänderungen. Wenn dQ positiv, so ist dieser Ausdruck für $T_1 > T_2$ positiv; also der Wärmeübergang aus einem wärmeren in einen kälteren Körper bildet einen natürlichen Prozess. Obiger Entropiewerth (50) gilt aber offenbar nur dann, wenn 1) bei Volumenänderungen der äussere Druck gleich dem Gegendruck eines Körpers zu setzen ist, und wenn 2) die übergehende Wärmemenge unendlich klein ist; denn für endliche Zustandsänderungen wird der Entropiewerth auch von den gleichzeitigen Volumenänderungen der beiden Körper abhängig. In der That: um die Gleichung (50) zu integriren, bedarf es der Kenntniss der Abhängigkeit der Temperaturen von Q, mithin auch der Volumenänderungen.

Wir wollen nun noch die Bedingungen untersuchen, unter denen der Ausdruck $(S_1 + S_2)$ ein Maximum erreicht. Dieses Maximum wird uns dann denjenigen Zustand angeben, von welchem aus unter den gegebenen Bedingungen der Aufgabe kein Prozess mehr möglich ist, in dem also die beiden Körper beharren müssen, wenn sie ihn einmal erreicht haben. (Absoluter Gleichgewichtszustand.) Hiebei wollen wir wieder voraussetzen, dass Volumenveränderungen der Körper immer nur in umkehrbarer Weise vor sich gehen können.

Dann können wir die Gleichung benutzen:

(51) $$T_1\, dS_1 + T_2\, dS_2 = 0$$

welche sich durch Addition von (48) und (49) ergiebt. Eine nothwendige, aber im Allgemeinen nicht hinreichende Bedingung des Maximums von $(S_1 + S_2)$ ist, dass

(52) $$dS_1 + dS_2 = 0$$

für alle möglichen unendlich kleinen Aenderungen der Variabeln, welche den Zustand der beiden Körper bestimmen. Die Gleichungen (51) und (52) ergeben combinirt:

(53) $$T_1 = T_2$$

als nothwendige Bedingung des Maximums, also des absoluten Gleichgewichtszustandes; dies stimmt mit der direkten Erfahrung überein. Dass diese Bedingung aber noch nicht hin-

reichend ist, kann man ebenfalls aus der direkten Anschauung ersehen, indem von einem solchen Zustand aus, bei dem die Körper gleiche Temperaturen haben, sehr wohl noch natürliche Prozesse ausgeführt werden können, die mit den vorausgesetzten Bedingungen verträglich sind. Man braucht sich nämlich nur beide Körper isolirt und jeden für sich in umkehrbarer Weise so comprimirt oder ausgedehnt zu denken, dass ihre Temperaturen verschieden werden. Lässt man dann die Körper wieder in Wärmeaustausch treten, so hat man nach (50) einen natürlichen Prozess und mithin Vergrösserung der Entropiesumme $(S_1 + S_2)$; also war das Maximum noch nicht erreicht.

Eine hinreichende Bedingung des Maximums ist die, dass neben der Gleichung (52)

$$d S_1 + d S_2 = 0$$

folgende Ungleichung gilt:

(54) $$d^2 S_1 + d^2 S_2 < 0$$

für alle möglichen Veränderungen der Variabeln. Der Werth des letzteren Ausdrucks lässt sich aber leicht finden, dadurch dass man die stets geltende Gleichung (51)

$$T_1 d S_1 + T_2 d S_2 = 0$$

differenziirt. Man erhält dann:

$$T_1 d^2 S_1 + T_2 d^2 S_2 + d T_1 d S_1 + d T_2 \cdot d S_2 = 0$$

und, da nach (53) $T_1 = T_2$, so ist:

$$d^2 S_1 + d^2 S_2 = - \frac{d T_1 d S_1 + d T_2 d S_2}{T_1}$$

Setzt man nun nach (48) $d S_1 = - \frac{d Q}{T_1}$

und nach (49) $d S_2 = \frac{d Q}{T_2}$

so folgt:

$$d^2 S_1 + d^2 S_2 = - \frac{d Q}{T_1^2} \cdot (d T_2 - d T_1)$$

und damit die linke Gleichungsseite negativ ist, muss

$$d Q \cdot (d T_2 - d T_1)$$

positiv sein.

Wir haben demnach als eine hinreichende Bedingung des Maximums von $(S_1 + S_2)$, also des absoluten Gleichgewichtszustandes:

1) $T_1 = T_2$

2) $d Q \cdot (d T_2 - d T_1) > 0$

In Worten: Die beiden vorliegenden Körper haben jedenfalls dann den absoluten Gleichgewichtszustand erreicht, wenn 1) ihre Temperaturen gleich sind und 2) jede denkbare Zustandsänderung einen Wärmeübergang in der Weise veranlassen würde, dass der die Wärme empfangende Körper wärmer würde als der andere. — Denn wenn $d Q$ positiv ist, so muss auch $(d T_2 - d T_1)$ positiv sein und umgekehrt. Wenn die 2. Bedingung nicht erfüllt ist, was z. B. der Fall ist, wenn man eine Zustandsänderung zulässt, bei der $d Q = 0$ oder $d T_2 - d T_1 = 0$, so braucht das Maximum und also auch der absolute Gleichgewichtszustand nicht einzutreten, wie sich auch aus der direkten Anschauung ergiebt.

2. Beispiel. Reibung und Stoss.

Wenn zwei Körper sich gegenseitig reiben oder stossen, so wird auf Kosten ihrer lebendigen Kraft Wärme entwickelt; wir wollen den Entropiewerth eines solchen Prozesses berechnen, indem wir annehmen, dass die verlorene lebendige Kraft sich nur in Wärme umgesetzt hat. Der Einfachheit halber wollen wir voraussetzen, dass sich die gesammte entwickelte Wärme nur in einem Körper befindet, während der andere gleiche Temperatur und gleiches Volumen behält. Dann erstreckt sich der Entropiewerth $(S' - S)$ nur auf einen Körper und hängt im Allgemeinen nicht nur von der entwickelten Wärmemenge und der Anfangstemperatur T des Körpers, sondern auch von dessen Temperatur- und Volumenveränderungen ab. Nur in dem Fall, dass die entwickelte Wärmemenge unendlich klein $(= d Q)$ ist und die etwaige Volumenveränderung in umkehrbarer Weise stattgefunden hat, können wir setzen:

(55) $$d S = \frac{d Q}{T}$$

ein wesentlich positiver Ausdruck, woraus sich ergiebt, dass die Reibung, ebenso wie die Wärmeleitung, immer einen natürlichen Prozess bildet, der sich also nicht ohne anderweitige Compensation rückgängig machen lässt. Denn wenn die Volumenänderungen nicht in umkehrbarer Weise stattfinden, also schon für sich einen natürlichen Prozess bilden, so wird dadurch ja der Entropiewerth des ganzen Prozesses nur noch grösser.

Da wohl alle wirklichen Naturvorgänge mit Wärmeleitung oder Reibung oder Stoss verbunden sind, so ist daraus zu schliessen, dass neutrale Prozesse nur ideal sind und in Wirklichkeit niemals vorkommen. Die Natur schreitet also in allen ihren Prozessen einem bestimmten Ziele zu, und dieses Ziel ist, die Summe der Entropieen aller existirenden Körper zu vergrössern. Fragen wir nach den nothwendigen Bedingungen des Zustandes, der dem Maximum dieser Summe entsprechen würde, also des absoluten Gleichgewichtszustandes der Welt, so ist er dadurch charakterisirt, dass alle Körper gleiche Temperaturen haben und gleichen Druck nach Aussen hin ausüben, ferner dass aller mechanischer Arbeitsvorrath und alle mechanische lebendige Kraft in Energie umgewandelt ist, weil ja mechanische Arbeit nichts zur Vergrösserung der Entropie beiträgt, während die Zunahme der Energie im Allgemeinen auch die Entropie vergrössert. Man kann daher auch sagen, dass die Natur im Allgemeinen bestrebt ist, mechanische Arbeit in Energie zu verwandeln, jedoch nur insoweit, als dadurch die Entropie zunimmt. — Je grösser der Entropiewerth einer Zustandsänderung ist, um so leichter lässt sich diese in der Natur vollziehen, und umgekehrt.

Wenden wir uns nun wieder von dem speziellen Gebiet der Wärme hin zu den allgemeineren Betrachtungen am Anfang dieses Abschnitts und vergleichen den dort ausgesprochenen Schlusssatz mit unseren jetzigen Resultaten, so finden wir, dass der dortigen Funktion $(S' - S)$, welche durch

ihr Vorzeichen über die Möglichkeit eines Ueberganges in der Natur vom ersten zum zweiten Zustand und umgekehrt entscheidet, hier der Entropiewerth $\Sigma\,(S' - S)$ entspricht, dass also die allgemeine Funktion S, welche durch ihren Werth das Maass der Vorliebe der Natur für den entsprechenden Zustand bildet, in dem speziellen Fall der Wärmeerscheinungen vertreten wird durch $\Sigma\,S$, die Summe der Entropieen aller Körper, welche in den betrachteten Zustand einbegriffen sind. Wir haben daher den Entropiewerth einer Zustandsänderung, wie wir ihn bisher betrachtet haben, als eine spezielle Form eines allgemeineren Ausdrucks anzusehen, welche dann eintritt, wenn die Veränderungen sich nur auf das Gebiet der Wärme und der mechanischen Kräfte erstrecken.

Wenn wir daher den Namen Entropiewerth ausdehnen auf jene allgemeinere Funktion, so gilt nun der Satz vom Entropiewerth für alle vorkommenden Naturerscheinungen und der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie erscheint dann, ebenso wie der erste, als die Folge eines allgemeineren Naturprincips.

Freilich ist diese Verallgemeinerung zunächst nur hypothetisch und muss erst durch nähere Untersuchungen auf ihre Richtigkeit hin geprüft werden.

Selbst für das Gebiet der Wärme ist die Beweisführung noch nicht für alle Körper ohne Ausnahme bindend; denn wie man sieht, erstrecken sich die in diesem Abschnitt gemachten Ausführungen nur auf solche Körper, deren Zustand durch Temperatur und Volumen vollständig bestimmt ist, und die einen nach allen Seiten hin gleichen, positiven, normalen Druck auf die äussere Umgebung ausüben. Die Verallgemeinerung auf alle beliebigen Körper würde zunächst mit nicht unerheblichen Umständlichkeiten, aber voraussichtlich nicht mit ernstlichen Schwierigkeiten verbunden sein.

II. Abschnitt.

Die folgenden Ausführungen gründen sich auf den zuerst von R. Clausius in seinen berühmten Abhandlungen über mechanische Wärmetheorie ausgesprochenen Grundsatz:

> dass in der Natur ein Wärmeübergang aus einem kälteren in einen wärmeren Körper nicht ohne Compensation stattfinden kann.

Dieser Satz stiess zwar Anfangs, und bei den bedeutendsten Autoritäten, auf vielfachen Widerspruch, konnte aber in jedem einzelnen Falle von seinem Entdecker in erfolgreicher Weise vertheidigt werden, so dass man ihn jetzt in den Lehrbüchern der mechanischen Wärmetheorie als Lehrsatz angeführt findet.

Jedoch in obiger Fassung erscheint dieser Satz immerhin noch etwas unbestimmt und vieldeutig, so lange nicht durch einen mathematischen Ausdruck ein ganz bestimmtes Maass für die in jedem einzelnen Falle erforderliche Compensation gegeben ist; und aus diesem Umstande, dass das Maass der Compensation verschieden und unrichtig aufgefasst wurde, erklärt sich vielleicht die Thatsache, dass der Satz selbst so viele Anfechtungen erfahren musste. Denn es ist klar, dass je nach dem Werthe dieser Compensation der Satz, wie er in seiner obigen Form dasteht, auf verschiedene Weise gedeutet werden kann und so zu ganz verschiedenen Consequenzen führt, wie wir auch in der Folge deutlich erkennen werden.

Was nun als das allgemein gültige Maass für die bei einem solchen Wärmeübergang erforderliche Compensation

anzusehen ist, haben wir im vorigen Abschnitt direkt aus dem zweiten Hauptsatze abgeleitet; wir wollen jedoch hier diejenigen Folgerungen in's Auge fassen, welche sich aus der Anwendung des obigen Grundsatzes ergeben, wenn man ganz allgemein für das Maass der bei der Verwandlung von Wärme aus tieferer in höhere Temperatur erforderlichen Compensation den Aequivalenzwerth dieser Verwandlung annimmt, wie ihn Clausius zuerst angegeben hat.

In seiner neuesten Ausgabe der mechanischen Wärmetheorie (1876) behandelt Clausius nur zwei Arten von Verwandlungen, nämlich die Verwandlung einer Wärmemenge aus einer Temperatur in eine andere und die Verwandlung von Wärme in Arbeit und umgekehrt; wir wollen daher auch hier nur diese beiden Verwandlungsarten betrachten. Jeder von beiden wird ein bestimmter Aequivalenzwerth zuertheilt, dieser ist bekanntlich

1) Für die Verwandlung der Wärmemenge Q (nach mechanischem Maass gemessen) aus der (absoluten) Temperatur T_1 in die Temperatur T_2:

$$Q \cdot \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \tag{56}$$

2) Für die Verwandlung der Wärmemenge Q aus der Temperatur T in Arbeit:

$$- \frac{Q}{T} \tag{57}$$

und umgekehrt für die Verwandlung der Arbeit Q in Wärme von der Temperatur T:

$$\frac{Q}{T} \tag{58}$$

Es dürfte vielleicht zweckmässig sein, gleich hier das Ergebniss der unter dieser Voraussetzung angestellten Untersuchungen kurz anzudeuten:

Die Anwendung des Clausius'schen Grundsatzes wird uns, wenn wir als allgemeines Maass der darin verlangten Compensation obige Aequivalenzwerthe annehmen, zu einer Reihe von Folgerungen führen, welche mit den bisherigen

Ergebnissen der mechanischen Wärmetheorie in derartigem Einklang stehen, dass wir sie als unbedingt richtig werden ansehen müssen. Andrerseits werden wir aber allerdings erkennen, dass der auf diese Weise gewonnene Satz keineswegs auf den zweiten Hauptsatz hinführt, oder selbst mit ihm irgendwie verwandt ist, sondern dass seine Bedeutung auf einer ganz anderen Seite liegt.

Gehen wir nun über zur Ausführung des entwickelten Planes. Zur genauen Unterscheidung der Begriffe wollen wir die Bezeichnung »Verwandlung« nur auf den Uebergang einer einzelnen Wärmemenge aus einer Temperatur in eine andere, oder aus Wärme in Arbeit und umgekehrt, anwenden; dann können wir sagen: Jeder beliebige Prozess in der Natur, der Veränderungen in Wärme und Arbeit herbeiführt, umfasst im Allgemeinen eine Reihe von Verwandlungen, deren jede nach der Voraussetzung ihren bestimmten Aequivalenzwerth hat. Die Summe aller dieser Aequivalenzwerthe können wir den Aequivalenzwerth des ganzen Prozesses nennen.

Also hat jeder Prozess seinen bestimmten Aequivalenzwerth, nämlich die Summe der Aequivalenzwerthe aller zugehörigen Verwandlungen. In dieser Summe werden die negativen Glieder durch Verwandlungen von Wärmemengen aus tieferen in höhere Temperaturen, sowie aus Wärme in Arbeit bedingt. Vgl. (56) und (57).

Wenn wir nun bei einer Verwandlung von Wärme aus tieferer in höhere Temperatur den (negativen) Aequivalenzwerth dieser Verwandlung als das Maass für die im Clausius'schen Grundsatz verlangte Compensation ansehen, so ist damit gesagt, dass diese Verwandlung behufs ihrer Ermöglichung in der Natur eine andere Verwandlung mit einem positiven Aequivalenzwerth bedingt, welcher mindestens ebenso gross ist, als der absolute Werth des Aequivalenzwerthes der ersten Verwandlung; das wäre also eine Verwandlung von Wärme aus höherer in tiefere Temperatur, oder von Arbeit in Wärme. (Vgl. (56) und (58). Daraus folgt dann weiter, dass auch jede Verwandlung von Wärme in Arbeit eine Compensation

erheischt, weil auch ihr Aequivalenzwerth negativ, dieselbe also gleichbedeutend ist mit einer Verwandlung von Wärme aus tieferer in höhere Temperatur.

Da nun jeder Prozess, wie selbstverständlich, eine in der Natur mögliche Veränderung darstellt, so folgt, dass in der Summe, welche seinen Aequivalenzwerth bildet, die negativen Glieder durch die positiven Glieder in der Weise compensirt sein müssen, dass sie ihrem absoluten Werthe nach jedenfalls nicht grösser sind, als die letzteren, was sich mit anderen Worten aussprechen lässt:

> Der Aequivalenzwerth eines Prozesses kann nicht negativ sein.

Aus diesem Satze werden sich als strenge Consequenzen folgende beiden Sätze ergeben:

1) Der Aequivalenzwerth eines jeden Prozesses ist = 0.
2) Die wahre Wärmecapacität eines jeden Körpers ist constant, d. h. unabhängig von Temperatur und Volumen.

Den innigen Zusammenhang dieser beiden Sätze untereinander wollen wir weiter unten ausführlich erörtern, nachdem wir sie aus der obigen Voraussetzung abgeleitet haben; zugleich sieht man aber schon hier, dass sie in keinerlei Weise mit dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie in Beziehung stehen, schon weil sie gar keinen Unterschied zwischen umkehrbaren und nicht umkehrbaren Prozessen machen.

Wir geben die Ableitung dieser beiden Sätze aus der Voraussetzung, dass der Aequivalenzwerth eines Prozesses nicht negativ sein kann, zunächst durch Betrachtung von umkehrbaren Prozessen.

I. Umkehrbare Prozesse.

Unmittelbar ergiebt sich, dass der Aequivalenzwerth eines jeden umkehrbaren Prozesses = 0 ist; denn der Voraussetzung nach könnte er zwar zunächst auch positiv sein, aber

dann hätte man an dem umgekehrt ausgeführten Prozess einen Prozess mit negativem Aequivalenzwerth, weil in diesem die Aequivalenzwerthe aller einzelnen Verwandlungen das entgegengesetzte Vorzeichen bekommen. Dieser Fall widerspricht also ebenfalls der Voraussetzung, folglich kann der Aequivalenzwerth eines umkehrbaren Prozesses nur $= 0$ sein.

Wenden wir dieses Ergebniss auf folgenden umkehrbaren Prozess an: Ein beliebiger Körper, dessen Zustand durch Temperatur und Volumen bestimmt ist, werde durch einen Druck von Aussen in umkehrbarer Weise comprimirt, d. h. so, dass der äussere Druck von dem Gegendruck des Körpers unmerklich wenig verschieden ist. Dabei soll keine Wärme von Aussen aufgenommen, noch nach Aussen abgegeben werden.

Betrachten wir nun an irgend einer Stelle des Prozesses einen elementaren Theil desselben, der natürlich auch für sich einen umkehrbaren Prozess bildet. Bezeichnet $d\mathcal{F}$ die während dieses Elementarvorgangs geleistete innere Arbeit, dW die geleistete äussere Arbeit, dH die Zunahme der Wärme des Körpers, endlich T und $T + dT$ die Temperaturen zu Anfang und Ende des Vorgangs, so ist zu setzen:

(59) $$0 = dH + d\mathcal{F} + dW$$

Der Aequivalenzwerth dieses Elementarprozesses ist nach dem Obigen $= 0$. Nun besteht aber dieser Elementarprozess aus folgenden Elementarverwandlungen, deren Aequivalenzwerthe wir gleich beifügen, mit Vernachlässigung der unendlich kleinen Grössen zweiter Ordnung:

1) Die Arbeit $-dW$ (welches im Falle der Compression der absolute Werth ist) ist in Wärme von der Temperatur T verwandelt.

   Aequivalenzwerth: $\dfrac{-dW}{T}$

2) Die Arbeit $-d\mathcal{F}$ ist in Wärme von der Temperatur T verwandelt.

   Aequivalenzwerth: $\dfrac{-d\mathcal{F}}{T}$

3) Die Wärme H des Körpers ist aus der Temperatur T in die Temperatur $T + dT$ verwandelt.

$$\text{Aequivalenzwerth: } H \cdot \left(\frac{1}{T+dT} - \frac{1}{T}\right) = -\frac{H \cdot dT}{T^2}$$

Durch Addition dieser drei Ausdrücke erhält man den Aequivalenzwerth des Elementarprozesses:

(60) $$-\frac{dW}{T} - \frac{d\mathcal{F}}{T} - \frac{H\,dT}{T^2} = 0$$

aber aus (59) ergibt sich:

$$-dW - d\mathcal{F} = dH$$

subst. in (60):

$$\frac{dH}{T} - \frac{H \cdot dT}{T^2} = 0$$

oder:

$$\frac{dH}{H} = \frac{dT}{T},$$

folglich:

(61) $$H = c \cdot T$$

wobei c eine Constante, die nur von der Art der Substanz und von ihrer Masse abhängt, nicht aber von Volumen und Temperatur, weil dH das vollständige Differenzial der Grösse H in Bezug auf Volumen und Temperatur vorstellt.

Also ist die Wärme eines Körpers proportional der absoluten Temperatur und einer Grösse c, die für alle Zustandsänderungen constant bleibt, d. h.

Die wahre Wärmecapacität eines jeden Körpers ist constant.

II. Nicht umkehrbare Prozesse.

Es erübrigt nun noch, den allgemeinen Beweis zu liefern, dass der Aequivalenzwerth eines jeden Prozesses $= 0$ ist, und dies lässt sich mit den gewonnenen Resultaten direkt ausführen.

Die Mittel, durch welche der Zustand eines oder mehrerer

Körper in Bezug auf Volumen und Temperatur verändert werden kann, bestehen in Zuführung von Wärme (durch Leitung oder Strahlung) und in Ausübung eines Druckes, wenn man sich, wie wir hier immer thun, auf das Gebiet der mechanischen Kräfte und der Wärme beschränkt. Demzufolge wollen wir zunächst einen Prozess untersuchen, der mit zwei Körpern vorgeht, indem sie sich gegenseitig Wärme mittheilen, zugleich aber beliebigen Druckkräften ausgesetzt sind, die ihre Volumina verändern können.

Die wahren Wärmecapacitäten der beiden Körper, auf ihre Massen bezogen, seien c_1 und c_2. Betrachten wir nun wieder einen Elementarprozess, bei dessen Anfang die Temperaturen der beiden Körper T_1 und T_2, und bei dessen Ende sie $T_1 + dT_1$ und $T_2 + dT_2$ sein mögen. Ist während dieses Elementarprozesses die Wärmemenge dQ (die auch negativ oder $= 0$ sein kann) aus dem ersten Körper in den zweiten übergegangen, so haben wir die Gleichungen:

(62) Für den ersten Körper: $-dQ = c_1 dT_1 + d\mathcal{J}_1 + dW_1$

(63) Für den zweiten Körper: $dQ = c_2 dT_2 + d\mathcal{J}_2 + dW_2$

(64) Daraus: $0 = c_1 dT_1 + d\mathcal{J}_1 + dW_1 + c_2 dT_2 + d\mathcal{J}_2 + dW_2$

Hiebei bezeichnet $d\mathcal{J}$ die innere Arbeit, dW die äussere Arbeit, incl. der etwa erzeugten lebendigen Kraft (wenn nämlich der äussere Druck und der Gegendruck eines Körpers von verschiedener Grösse sind). Der Elementarprozess umfasst folgende Verwandlungen, wobei wir die unendlich kleinen Grössen zweiter Ordnung vernachlässigen:

1) Die Arbeit und lebendige Kraft $-(d\mathcal{J}_1 + dW_1)$ hat sich in Wärme von der Temperatur T_1 verwandelt.

Aequivalenzwerth: $-\dfrac{d\mathcal{J}_1 + dW_1}{T_1}$

indem wir den Aequivalenzwerth der Verwandlung von lebendiger Kraft in Wärme gleich dem der Verwandlung von Arbeit in Wärme setzen, was durch den Umstand geboten erscheint, dass sich lebendige Kraft direkt in Arbeit umsetzen lässt.

2) Die Wärme des ersten Körpers: $c_1 T_1$, ist von der Temperatur T_1 auf die Temperatur $T_1 + dT_1$ gebracht.

Aequivalenzwerth: $c_1 T_1 \cdot \left(\dfrac{1}{T_1 + dT_1} - \dfrac{1}{T_1}\right) = -\dfrac{c_1 \cdot dT_1}{T_1}$

3) Die Wärmemenge dQ ist von der Temperatur T_1 theils in Wärme von der Temperatur T_2, theils in innere und äussere Arbeit und lebendige Kraft verwandelt worden, und zwar ist nach Gleichung (63)

a) der Theil $c_2 dT_2$ in Wärme von der Temperatur T_2 verwandelt.

Aequivalenzwerth: $c_2 dT_2 \cdot \left(\dfrac{1}{T_2} - \dfrac{1}{T_1}\right)$

b) Der Theil $(d\mathcal{J}_2 + dW_2)$ in Arbeit und lebendige Kraft verwandelt.

Aequivalenzwerth: $-\dfrac{d\mathcal{J}_2 + dW_2}{T_1}$

4) Die Wärme des zweiten Körpers: $c_2 T_2$ ist aus der Temperatur T_2 in die Temperatur $T_2 + dT_2$ verwandelt. Aequivalenzwerth:

$$c_2 T_2 \cdot \left(\frac{1}{T_2 + dT_2} - \frac{1}{T_2}\right) = -\frac{c_2 dT_2}{T_2}$$

Wir erhalten also durch Addition dieser 5 Aequivalenzwerthe als Aequivalenzwerth des Elementarprozesses den Ausdruck:

$$-\frac{d\mathcal{J}_1 + dW_1}{T_1} - \frac{c_1 dT_1}{T_1} + c_2 dT_2 \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) - \frac{d\mathcal{J}_2 + dW_2}{T_1} - \frac{c_2 dT_2}{T_2}$$

anders geschrieben:

$$-\frac{1}{T_1}(c_1 dT_1 + d\mathcal{J}_1 + dW_1 + c_2 dT_2 + d\mathcal{J}_2 + dW_2)$$

welcher nach Gleichung (64) $= 0$ ist.

Da nun der Aequivalenzwerth des ganzen Prozesses offenbar gleich der Summe der Aequivalenzwerthe aller

Elementarprozesse ist, so hat der ganze Prozess den Aequivalenzwerth 0.

Der allgemeinste Fall eines Prozesses ist der, dass eine Reihe von Körpern durch gegenseitige Mittheilung von Wärme und Ausübung von Kräften aufeinander Veränderungen in Bezug auf Volumen und Temperatur erleidet, wobei wir alle Körper, die an diesen Veränderungen Theil haben, mit in den Prozess einbegriffen denken. Um den Aequivalenzwerth eines solchen Prozesses zu bestimmen, zerlege man ihn in eine Reihe von Elementarprozessen und addire ihre Aequivalenzwerthe; wenn nun einer dieser Elementarprozesse nur zwei Körpern Veränderungen ertheilt, wie im vorhin betrachteten Falle, so ist sein Aequivalenzwerth erwiesenermaassen $= 0$; ist er aber von complicirterer Natur, dadurch dass mehrere Körper zugleich aufeinander einwirken, so lässt sich die Aufgabe durch Decomposition lösen, indem der Elementarprozess nach dem Gesetz von der Uebereinanderlagerung kleiner Wirkungen so ausgeführt gedacht werden kann, dass gleichzeitig immer nur zwei Körper Veränderungen unterliegen.

Dann haben wir aber den vorigen Fall, somit ist der Aequivalenzwerth jedes Elementarprozesses und also auch der des ganzen Prozesses $= 0$. Wir können daher den Satz aussprechen:

Der Aequivalenzwerth eines jeden Prozesses ist $= 0$.

Der mathematische Ausdruck dieses Satzes ergiebt sich unmittelbar: Besteht ein Prozess aus folgenden Verwandlungen:

Wärmemenge Q_1 aus der Temperatur T_1 in T'_1
» Q_2 » » » T_2 » T'_2
» Q_3 » » » T_3 » T'_3
. . . . . .

so haben wir:

$$Q_1 \cdot \left(\frac{1}{T'_1} - \frac{1}{T_1}\right) + Q_2 \cdot \left(\frac{1}{T'_2} - \frac{1}{T_2}\right) + \ldots\ldots = 0.$$

Hiebei sind auch die Verwandlungen von Arbeit und

lebendiger Kraft in Wärme und umgekehrt mit einbegriffen, wenn man nämlich eine Arbeit oder lebendige Kraft Q als Wärmemenge Q von der Temperatur ∞ auffasst. Diese Abkürzung, wenn auch keiner wirklichen Thatsache entsprechend, ist sehr geeignet, die Formeln in bequemere Fassung zu bringen. In der That ist ja die Verwandlung der Wärme Q aus der Temperatur T in Arbeit mit dem Aequivalenzwerth zu versehen:

$$Q \cdot \left(\frac{1}{\infty} - \frac{1}{T}\right) = -\frac{Q}{T}$$

während die umgekehrte Verwandlung den Aequivalenzwerth hat:

$$Q \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{\infty}\right) = \frac{Q}{T}$$

Unter Anwendung dieser Abkürzung lässt sich also der Satz folgendermaassen schreiben:

$$\Sigma\, Q \cdot \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right) = 0. \tag{65}$$

gültig für jeden Prozess, wobei Q der allgemeine Ausdruck einer Wärmemenge ist, die am Anfang des Prozesses die Temperatur T, am Schluss desselben die Temperatur T' hat.

Wir wollen nun einige Anwendungen dieses Satzes auf einfache Prozesse machen, und werden erkennen, wie er sich in jedem einzelnen Falle bewahrheitet, wenn man nur alle eintretenden Verwandlungen berücksichtigt.

1. Beispiel.

Lassen wir ein Quantum vollkommenen Gases mit der wahren Wärmecapacität c (auf die Masse des Gases bezogen) sich in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle unter Arbeitsleistung ausdehnen, wodurch die Temperatur von T auf T' sinken möge, so haben wir

1) die negative Verwandlung von Wärme in Arbeit,
2) die positive Verwandlung der zurückgebliebenen Wärme des Gases aus höherer in tiefere Temperatur.

Dass die entsprechenden Aequivalenzwerthe sich gerade gegenseitig aufheben, lässt sich direkt erkennen: Die gelei-

stete Arbeit ist von derselben Grösse wie die verlorne Wärmemenge, also $= c \cdot (T - T')$, der Aequivalenzwerth der Verwandlung aus der Temperatur T in Arbeit demnach:

$$-\frac{c \cdot (T - T')}{T}$$

ferner der Aequivalenzwerth der Verwandlung der zurückgebliebenen Wärme $c \cdot T'$ aus der Temperatur T in die Temperatur T':

$$c \cdot T' \cdot \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right)$$

Durch Addition erhalten wir:

$$-\frac{c \cdot (T - T')}{T} + c\,T' \cdot \left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right) = 0$$

wie es sein muss.

2. Beispiel.

Wir denken uns zwei vollkommene Gase in beliebigen Mengen, mit den wahren Wärmecapacitäten c_1 und c_2 (auf die Massen bezogen) und den Temperaturen T_1 und T_2, wobei $T_1 > T_2$.

Es soll der Aequivalenzwerth des Prozesses berechnet werden, der ausgeführt wird, wenn die Wärmemenge Q aus dem ersten in das zweite Gas übergeht, während die Volumina constant bleiben. Bezeichnen wir die Schlusstemperaturen der beiden Gase mit T'_1 und T'_2, so haben wir:

(66) Für das erste Gas: $c_1 T_1 - Q = c_1 T'_1$

(67) Für das zweite Gas: $c_2 T_2 + Q = c_2 T'_2$

Der Prozess besteht aus 3 Verwandlungen:

1) Die Wärmemenge Q ist aus der Temperatur T_1 in die Temperatur T'_2 verwandelt.

$$\text{Aequivalenzwerth: } Q \cdot \left(\frac{1}{T'_2} - \frac{1}{T_1}\right)$$

2) Die im ersten Gas zurückgebliebene Wärme $c_1 T'_1$ ist aus der Temperatur T_1 in die Temperatur T'_1 verwandelt.

$$\text{Aequivalenzwerth: } c_1 T'_1 \left(\frac{1}{T'_1} - \frac{1}{T_1}\right)$$

$$= c_1 - c_1 \frac{T'_1}{T_1} \text{ und nach (66)} = \frac{Q}{T_1}$$

3) Die im zweiten Gas ursprünglich vorhandene Wärme $c_2 T_2$ ist aus der Temperatur T_2 in die Temperatur T'_2 verwandelt.

$$\text{Aequivalenzwerth: } c_2 T_2 \cdot \left(\frac{1}{T'_2} - \frac{1}{T_2}\right)$$

$$= \frac{c_2 T_2}{T'_2} - c_2 \text{ und nach (67)} = -\frac{Q}{T'_2}$$

Durch Addition dieser drei Ausdrücke ergibt sich der Aequivalenzwerth des Prozesses, der, wie man unmittelbar ersieht, $= 0$ ist, wie es der Satz verlangt.

Bemerkenswerth ist hiebei, dass dies Resultat gilt, wie gross auch Q sein möge, ja selbst wenn Q negativ ist, d. h. wenn Wärme aus dem kälteren Gas ins wärmere übertritt, wobei natürlich nicht mehr von einem Prozess, sondern nur von einer fingirten Zustandsänderung die Rede sein kann. In diesem Falle werden nämlich die negativen Verwandlungen der übergehenden Wärmemenge Q und der ursprünglich im ersten Gas vorhandenen Wärme aus tieferer in höhere Temperatur gerade aufgehoben durch die positive Verwandlung der im zweiten Gas zurückbleibenden Wärme aus höherer in tiefere Temperatur.

Ferner gilt der Satz unverändert, auch wenn man die Dimensionen der beiden Gase im Vergleich zu der übergehenden Wärmemenge Q so gross annimmt, dass die Temperaturen T_1 und T_2 beider Gase durch den Wärmeübergang nur ganz unmerklich geändert werden und geradezu als constant betrachtet werden können. Dennoch behält in diesem Falle der Aequivalenzwerth des bezüglichen Prozesses den Werth 0; denn die Verwandlung der Wärmemenge Q aus der Temperatur T_1 in die Temperatur T_2 wird aufgehoben durch die Verwandlungen der in den beiden Gasen enthaltenen Wärmemengen, deren Aequivalenzwerthe deshalb

endliche Werthe behalten, weil in ihnen die unbegrenzte Kleinheit des einen Faktors ausgeglichen wird durch die unbegrenzte Grösse des andern, nämlich der verwandelten Wärmemenge.

In ähnlicher Weise lässt sich die Gültigkeit des Satzes vom Aequivalenzwerth eines Prozesses bei anderen Erscheinungen auf dem Gebiete der Wärme verfolgen, z. B. bei der Reibung und bei der Bewegung eines Körpers in einem widerstehenden Mittel. Hier haben wir die positive Verwandlung von Arbeit oder lebendiger Kraft in Wärme, und ausserdem die negative Verwandlung der in den Körpern schon vorhandenen Wärme aus tieferer in höhere Temperatur. Beider Aequivalenzwerthe heben sich nach dem Satze gerade auf.

Wir haben nun freilich diesen Satz in seiner allgemeinen Form aus einer Voraussetzung abgeleitet, die wir nicht von vorneherein als geboten ansehen können, indem wir nämlich die Aequivalenzwerthe der Verwandlungen ohne weitere Begründung als das Maass der für die Verwandlung von Wärme aus tieferer in höhere Temperatur und von Wärme in Arbeit erforderlichen Compensation, einführten. Allein wir werden dennoch veranlasst, diesen Satz vom Aequivalenzwerth eines Prozesses als allgemein gültig anzuerkennen, durch den innigen Zusammenhang, in welchem derselbe mit dem Satze von der Constanz der wahren Wärmecapacität eines Körpers steht, indem letzterer bereits durch anderweitige Untersuchungen als höchstwahrscheinlich hingestellt worden ist.

Dass die beiden Sätze sich gegenseitig bedingen, lässt sich schon aus der obigen Beweisführung erkennen; aber auch direkt können wir unmittelbar ersehen, dass sie geradezu identisch sind. Schreiben wir nämlich nach (65) den Satz vom Aequivalenzwerth eines Prozesses:

$$\Sigma Q\left(\frac{1}{T'} - \frac{1}{T}\right) = 0$$

in der Form:

$$\Sigma \frac{Q}{T'} = \Sigma \frac{Q}{T} \tag{68}$$

so ist der Werth der rechten Gleichungsseite durch den Anfangszustand, der der linken Seite durch den Endzustand des Prozesses gegeben, und zwar hat man für jeden Zustand die vorhandenen Wärmemengen, jede dividirt durch ihre Temperatur, zu summiren. Dabei fallen aber die Glieder, welche vorhandenen Arbeitsmengen oder lebendigen Kräften entsprechen, weg, weil sie im Nenner ∞ haben, und somit drückt der Satz aus, dass die Summe der wirklichen Wärmemengen, jede dividirt durch ihre Temperatur, durch den Prozess nicht geändert wird, weshalb wir schreiben können:

$$\Sigma \frac{Q}{T} = const. \tag{69}$$

Nun ist aber $\frac{Q}{T}$ nichts anderes als das Produkt aus der Masse des betr. Körpers und seiner wahren Wärmecapacität; wenden wir daher den Satz auf einen Prozess an, der mit einem einzigen Körper vor sich geht, so liefert uns die Gleichung:

$$\frac{Q}{T} = const.$$

unmittelbar den Satz von der Constanz der wahren Wärmecapacität. Hieraus geht die Identität der beiden besprochenen Sätze klar hervor.

Doch hat der Satz vom Aequivalenzwerth eines Prozesses eine etwas allgemeinere Form, insofern als er sich auf andere Naturvorgänge ausdehnen lässt, z. B. auf chemische Prozesse.

Betrachten wir nämlich als Anfangszustand eines chemischen Prozesses verschiedene getrennte Substanzen, die sich chemisch miteinander verbinden können, mit den Massen m_1, m_2 . . . ., und den wahren Wärmecapacitäten c_1, c_2 . . . ., und als Endzustand ihr chemisches Produkt mit der Masse M und der wahren Wärmecapacität C, so liefert uns die Gleichung (69):

$$\Sigma \frac{Q}{T} = const.$$

folgende Relation:

$$\Sigma m c = M \cdot C, \quad \text{oder:}$$

$$C \cdot \Sigma m = \Sigma m c \tag{70}$$

d. h. das Produkt aus dem Gewicht und der wahren Wärmecapacität eines Körpers ist gleich der Summe der Produkte der Gewichte und wahren Wärmecapacitäten seiner chemischen Bestandtheile.

Aus allem Bisherigen geht hervor, was unsere Absicht war zu zeigen, dass die in diesem Abschnitt behandelten Aequivalenzwerthe der Verwandlungen nicht das eigentliche Maass für die im Clausius'schen Grundsatz bei einem Wärmeübergang aus einem kälteren in einen wärmeren Körper verlangte Compensation bilden können. Denn obwohl ihre Einführung und Anwendung zu einem Satze führte, dessen Richtigkeit wohl keinen Zweifel zulässt, so liegt die Bedeutung dieses Satzes doch auf einem ganz anderen Gebiete und bezieht sich auf ein ganz anderes Naturgesetz, als das ist, welches das Clausius'sche Prinzip zum Ausdruck bringen soll. Während nämlich das letztere die Aufgabe hat, in den Prozessen der Natur einen steten Fortschritt zu constatiren, in der Weise, dass gewisse Prozesse, die in einer Richtung ausgeführt werden können, in der entgegengesetzten Richtung sich nicht bewerkstelligen lassen — wodurch sich seine Verwandtschaft mit dem zweiten Hauptsatz dokumentirt, findet in dem Satze vom Aequivalenzwerth eines Prozesses dieser eigentliche Kern des Clausius'schen Prinzips nicht seinen entsprechenden Ausdruck, und zwar aus dem Grunde, weil bei diesem Satze die für einen Wärmeübergang aus einem kälteren in einen wärmeren Körper nothwendige Compensation ihrem Wesen nach eine andere ist als in jenem Princip. Denn bei dem Satze vom Aequivalenzwerth eines Prozesses liegt diese Compensation schon darin, dass die beiden Körper, zwischen denen der Wärmeübergang stattfindet, durch denselben Temperaturveränderungen erleiden und folglich die in ihnen enthaltenen Wärmemengen Verwandlungen durchmachen. Die letzteren Verwandlungen compensiren gerade die Verwandlung der übergehenden Wärmemenge, wie wir oben im zweiten Beispiel an einem speziellen Falle sahen. Diese Art von Compensation

findet aber statt bei jedem Wärmeübergang, auch von einem wärmeren zu einem kälteren Körper, ja überhaupt bei jedem Prozesse, und erheischt, wie wir nachwiesen, nur die Erfüllung der einen Bedingung, dass die wahre Wärmecapacität eines jeden Körpers constant ist. Es ist demnach leicht zu sehen, wie grundsätzlich verschieden diese Auffassung der Compensation, zu welcher die Einführung der besprochenen Aequivalenzwerthe mit Nothwendigkeit führt, von derjenigen ist, welche wesentlich im Sinne des Clausius'schen Prinzips liegt, da ja letzteres nicht für die Verwandlung einer einzelnen Wärmemenge, sondern für eine ganze Zustandsänderung eine Compensation verlangt. Wir müssen daher den Aequivalenzwerthen der einzelnen Verwandlungen die allgemeine Bedeutung absprechen, die sie für den Clausius'schen Grundsatz und somit auch für den zweiten Hauptsatz haben sollen.

Zum Schlusse dürfte hier noch die Widerlegung eines Einwandes Platz finden, der allenfalls gegen unsere Ausführungen erhoben werden könnte.

Bekanntlich lautet der zweite Hauptsatz in seiner Anwendung auf einen von einem beliebigen Körper durchgemachten Kreisprozess, wie ihn zuerst Clausius ableitete und wie wir ihn im vorigen Abschnitt entwickelt haben, nach Gleichung (34) folgendermaassen:

$$-\int \frac{dQ}{T} \geqq 0 \tag{34}$$

wobei dQ die zu irgend einer Zeit vom Körper aufgenommene Wärmemenge, T ihre Temperatur bezeichnet. Nun hat bekanntlich Clausius den Ausdruck $-\int \frac{dQ}{T}$ gewonnen durch Addition der Aequivalenzwerthe der Verwandlungen sämmtlicher Wärmemengen dQ aus ihren bezüglichen Temperaturen T in Arbeit, und man könnte daher behaupten, dass in diesem Falle die Summe der Aequivalenzwerthe aller eingetretenen Verwandlungen, also der Aequivalenzwerth des Kreisprozesses, nicht nothwendig den Werth 0 habe, wie es doch der Satz vom Aequivalenzwerth eines Prozesses verlangt, sondern dass

dieser Aequivalenzwerth vielmehr, je nachdem er $= 0$ oder positiv sei, darüber entscheide, ob der Kreisprozess rückgängig gemacht werden könne oder nicht, dass er mithin für den zweiten Hauptsatz von wesentlicher Bedeutung sei.

Diesem gegenüber ist zu erwidern, dass der Satz vom Aequivalenzwerth eines Prozesses, wie für jeden Prozess, so auch für diesen Kreisprozess gilt. Aber der Ausdruck $-\int\frac{dQ}{T}$ stellt nicht den Aequivalenzwerth des Kreisprozesses dar, weil er nicht die Aequivalenzwerthe aller eingetretenen Verwandlungen umfasst. Es sind nämlich alle diejenigen Verwandlungen unberücksichtigt gelassen, welche die in den Wärmereservoiren befindlichen Wärmemengen erleiden, dadurch dass die Temperaturen der Reservoire sich durch Abgabe oder Aufnahme von Wärme ändern.

Die Aequivalenzwerthe dieser Verwandlungen dürfen keineswegs vernachlässigt werden; denn wenn man auch die Dimensionen der Wärmereservoire so gross voraussetzt, dass die Aenderungen, die ihre Temperaturen im Laufe des Prozesses erleiden, geradezu verschwindend klein sind, so darf man dies doch nur unter der Bedingung thun, dass man die in den Reservoiren befindlichen Wärmemengen über alle Maassen gross annimmt. Da aber der Aequivalenzwerth einer Verwandlung die verwandelte Wärmemenge zum Faktor hat, so kann sein Werth durch die obige Annahme nicht zum Verschwinden gebracht werden.

Würde man auch die letztbesprochenen Verwandlungen mit berücksichtigen, so erhielte man als Summe der Aequivalenzwerthe aller eingetretenen Verwandlungen den Werth 0, wie wir allgemein bewiesen haben. Zum Ueberfluss wollen wir diese Thatsache hier auch direkt nachweisen. Wenn wir, um Verwandlungen von Arbeitsmengen zu vermeiden, als Wärmereservoire lauter vollkommene Gase voraussetzen, so ist die in einem solchen Gasbehälter enthaltene Wärmemenge $c \cdot T$, wobei c die wahre Wärmecapacität des Gases, auf seine Masse bezogen, vorstellt. Durch den Verlust der

Wärmemenge dQ möge die Temperatur auf $T - dT$ sinken, so dass, wenn das Volumen constant bleibt, wie in Gleichung (33)

(33) $$dQ = c \cdot dT$$

Dann ist der Aequivalenzwerth der Verwandlung der Wärmemenge cT aus der Temperatur T in die Temperatur $T - dT$:

$$cT \cdot \left(\frac{1}{T-dT} - \frac{1}{T}\right) = \frac{c \cdot dT}{T} \text{ und nach (33)} = \frac{dQ}{T}$$

Integrirt man über alle Reservoire, so erhält man $\int\frac{dQ}{T}$ als Summe der Aequivalenzwerthe der entsprechenden Verwandlungen, und diese Summe zu dem Ausdruck $-\int\frac{dQ}{T}$ addirt ergibt als Aequivalenzwerth des Kreisprozesses den Werth 0, wie es sein muss.

Nachdem nun nachgewiesen ist, dass die Summe $-\int\frac{dQ}{T}$ nicht alle in den Kreisprozess einbegriffenen Verwandlungen umfasst, so ist auch die Behauptung hinfällig, dass die Aequivalenzwerthe der Verwandlungen für den zweiten Hauptsatz von wesentlicher Bedeutung sind. Denn will man dieselben einmal einführen, so muss man jedenfalls auch alle eintretenden Verwandlungen berücksichtigen, und nicht blos einen Theil derselben, oder man müsste wenigstens einen durchgreifenden Unterschied zwischen den berücksichtigten und den nichtberücksichtigten constatiren. Das ist aber bis jetzt nicht geschehen, und es empfiehlt sich daher unbedingt, den Ausdruck $-\int\frac{dQ}{T}$ zu definiren nicht als eine Summe von Aequivalenzwerthen, sondern als den Entropiewerth des Kreisprozesses, wie wir es im ersten Abschnitt gethan haben.

Kgl. Hof-Buchdruckerei von E. Mühlthaler in München.