

V. Ueber die bewegende Kraft der Wärme und die Gesetze, welche sich daraus für die Wärmelehre selbst ableiten lassen; von R. Clausius.

Seit man mit Hülfe der Dampfmaschinen die Wärme als bewegende Kraft benutzt, und dadurch practisch darauf hingewiesen hat, eine gewisse Arbeitsgröße als Aequivalent für die dazu nöthige Wärme zu betrachten, lag es nahe, auch theoretisch eine bestimmte Beziehung zwischen einer Wärmemenge und der durch sie möglicher Weise hervorzubringenden Arbeit vorauszusetzen, und diese Beziehung zu benutzen, um aus ihr Schlüsse über das Wesen und die Gesetze der Wärme selbst abzuleiten. Es sind auch in der That schon einige erfolgreiche Versuche der Art gemacht; doch glaube ich, dafs der Gegenstand damit noch nicht erschöpft ist, sondern die fortgesetzte Beachtung der Physiker verdient, indem sich theils gegen die bisher gezogenen Schlüsse noch erhebliche Einwendungen machen lassen, theils andere Schlüsse, zu welchen sich Gelegenheit bietet, und welche zur Begründung und Vervollständigung der Wärmetheorie wesentlich beitragen können, entweder noch ganz unerwähnt geblieben, oder doch noch nicht mit hinlänglicher Bestimmtheit ausgesprochen sind.

Die wichtigste hierher gehörige Untersuchung rührt von S. Carnot her<sup>1)</sup> und die Ideen dieses Autors sind später noch auf eine sehr geschickte Weise von Clapeyron *analytisch* dargestellt<sup>2)</sup>. Carnot weist nach, dafs jederzeit, wenn Arbeit durch Wärme geleistet wird, und nicht zugleich eine

blei-

1) *Réflexion sur la puissance motrice du feu, et sur les machines propre à développer cette puissance, par S. Carnot. Paris 1824.*

Ich habe mir dieses Werk selbst nicht verschaffen können, sondern kenne es nur aus den Bearbeitungen von Clapeyron und Thomson, und aus der letzteren sind auch die weiter unten angeführten Stellen entnommen.

2) *Journ. de l'école polytechnique T. XIX. (1834) und Pogg. Ann. Bd. LIX.*

bleibende Veränderung in dem Zustande des wirksamen Körpers eintritt, eine gewisse Wärmemenge von einem warmen zu einem kalten Körper übergeht, wie z. B. bei der Dampfmaschine durch Vermittelung des Dampfes, welcher sich im Kessel entwickelt und dann im Condensator wieder niederschlägt, Wärme vom Heerde, zum Condensator übertragen wird. Diese *Uebertragung* nun betrachtet er als die der hervorgebrachten Arbeit entsprechende Wärmeveränderung. Er sagt ausdrücklich, daß dabei keine Wärme *verloren* gehe, sondern die *Quantität* derselben unverändert bleibe, indem er hinzufügt: „Diese Thatsache ist nie bezweifelt worden; sie ist zuerst ohne Untersuchung angenommen, und dann in vielen Fällen durch calorimetrische Versuche bestätigt. Sie zu verneinen würde heißen, die ganze Theorie der Wärme, in welcher sie der Hauptgrundsatz ist, umstossen“.

Ich weiß indessen nicht, daß es experimentell hinlänglich feststeht, daß bei der Erzeugung von Arbeit nie ein Verlust von Wärme stattfindet; vielmehr kann man vielleicht mit größerem Rechte das Gegentheil behaupten, daß, wenn ein solcher Verlust auch noch nicht direct nachgewiesen ist, er doch durch andere Thatsachen nicht nur zulässig, sondern sogar höchst wahrscheinlich gemacht wird. Wenn man annimmt, die Wärme könne, ebenso wie ein Stoff, nicht an Quantität geringer werden, so muß man auch annehmen, daß sie sich nicht vermehren könne. Es ist aber fast unmöglich z. B. die durch Reibung verursachte Erwärmung ohne eine Vermehrung der Wärmequantität zu erklären, und durch die sorgfältigen Versuche von Joule, bei welchen auf sehr verschiedene Weisen unter Anwendung von mechanischer Arbeit Erwärmung hervorgerufen wurde, ist außer der Möglichkeit, die Wärmequantität überhaupt zu vermehren, auch der Satz, daß die Menge der neu erzeugten Wärme der dazu angewandten Arbeit proportional sey, fast zur Gewissheit geworden. Dazu kommt noch, daß in neuerer Zeit immer noch mehr Thatsachen bekannt werden, welche dafür sprechen, daß die Wärme

nicht ein Stoff sey, sondern in einer Bewegung der kleinsten Theile der Körper bestehe. Wenn dieses richtig ist, so muß sich auf die Wärme auch der allgemeine Satz der Mechanik anwenden lassen, daß eine vorhandene Bewegung sich in Arbeit umsetzen kann, und zwar so, daß der Verlust an lebendiger Kraft der geleisteten Arbeit proportional ist.

Diese Umstände, welche auch Carnot sehr wohl kannte, und deren Gewicht er ausdrücklich zugestanden hat, fordern dringend dazu auf, die Vergleichung zwischen Wärme und Arbeit, auch unter der abweichenden Voraussetzung vorzunehmen, daß zur Erzeugung von Arbeit nicht bloß eine Aenderung in der *Vertheilung* der Wärme, sondern auch ein wirklicher *Verbrauch* von Wärme nöthig sey, und daß umgekehrt durch Verbrauch von Arbeit wiederum Wärme *erzeugt* werden könne.

In einer vor Kurzem erschienenen Abhandlung von Holtzmann <sup>1)</sup> scheint es anfangs, als wolle der Verfasser den Gegenstand von diesem letzteren Gesichtspunkte aus betrachten. Er sagt (S. 7): „die Wirkung der zu dem Gase getretenen Wärme ist somit entweder Temperaturerhöhung, verbunden mit Vermehrung der Elasticität, oder eine mechanische Arbeit, oder eine Verbindung von beiden, und eine mechanische Arbeit ist das Aequivalent der Temperaturerhöhung. Die Wärme kann man nur durch ihre Wirkungen messen; von den beiden genannten Wirkungen paßt hierzu besonders die mechanische Arbeit, und diese soll in dem Folgenden hierzu gewählt werden. Ich nenne Wärmeeinheit die Wärme, welche bei ihrem Zutritte zu Gas die mechanische Arbeit  $a$  zu leisten vermag, d. h. um bestimmte Maafse zu gebrauchen, die  $a$  Kilogramme auf 1 Meter erheben kann“. Später (S. 12.) bestimmt er auch den Zahlenwerth der Constanten  $a$  auf dieselbe Weise wie es schon früher von Meyer geschehen ist <sup>2)</sup>, und er-

1) Ueber die Wärme und Elasticität der Gase und Dämpfe; von C. Holtzmann. Mannheim 1845; auch Pogg. Ann. Bd. 72 a.

2) Ann. der Chem. und Pharm. von Wöhler und Liebig Bd. XLII. S. 239.

hält eine Zahl, die ganz dem von Joule auf verschiedene andere Weisen bestimmten Wärmeäquivalente entspricht. Bei der weitem Ausführung der Theorie aber, nämlich bei der Entwicklung der Gleichungen, durch welche die von ihm gezogenen Schlüsse vermittelt werden, verfährt er ebenso wie Clapeyron, so daß darin doch wieder stillschweigend die Annahme liegt, daß die Quantität der Wärme constant sey.

Viel klarer ist der Unterschied der beiden Betrachtungsweisen von W. Thomson aufgefaßt, welcher die Carnot'sche Abhandlung durch Anwendung der neueren Beobachtungen von Regnault über die Spannkraft und latente Wärme des Wasserdampfes vervollständigt hat<sup>1)</sup>. Dieser spricht die Hindernisse, welche der unbedingten Annahme der Carnot'schen Theorie entgegenstehen, bestimmt aus, mit besonderer Hinweisung auf die Untersuchungen von Joule, und hebt auch einen principiellen Einwand, der sich dagegen machen läßt, hervor. Wenn nämlich auch bei jeder Erzeugung von Arbeit, so fern der wirksame Körper nach ihrer Erzeugung wieder in demselben Zustande ist, wie vorher, Wärme aus einem warmen in einen kalten Körper übergeht, so wird doch nicht umgekehrt bei jedem solchen Uebergange auch Arbeit erzeugt, sondern die Wärme kann auch durch einfache Leitung übergeführt werden, und in allen diesen Fällen würde also, wenn der bloße Uebergang von Wärme das wahre Äquivalent der Arbeit wäre, ein Verlust von Arbeitskraft in der Natur stattfinden, was nicht wohl denkbar ist. Dessen ungeachtet kommt er zu dem Schlusse, daß bei dem gegenwärtigen Stande der Wissenschaft das von Carnot angenommene Princip doch noch als die wahrscheinlichste Grundlage einer Untersuchung über die bewegende Kraft der Wärme zu betrachten sey, indem er sagt: „wenn wir dieses Princip verlassen, so stoßen wir auf unzählige andere Schwierigkeiten, welche ohne fernere experimentelle Untersuchung und ohne einen vollstän-

1) *Transact. of the Royal Soc. of Edinb. V. XVI.*

digen Neubau der Wärmetheorie von Grund auf unüberwindlich sind“.

Ich glaube aber, daß man vor diesen Schwierigkeiten nicht zurückschrecken darf, und sich vielmehr mit den Folgen der Idee, daß die Wärme eine Bewegung sey, möglichst vertraut machen muß, indem man nur dadurch die Mittel gewinnen kann, dieselbe zu bestätigen oder zu widerlegen. Auch halte ich die Schwierigkeiten nicht für so bedeutend, wie Thomson, denn wenn man auch in der bisher gebräuchlichen *Vorstellungsweise* Einiges ändern muß, so kann ich doch mit *erwiesenen Thatsachen* nirgends einen Widerspruch finden. Es ist nicht einmal nöthig, die Carnot'sche Theorie dabei ganz zu verwerfen, wozu man sich gewiß schwer entschließen würde, da sie zum Theil durch die Erfahrung eine auffallende Bestätigung gefunden hat. Bei näherer Betrachtung findet man aber, daß nicht das eigentliche Grundprincip von Carnot, sondern nur der Zusatz, *daß keine Wärme verloren gehe*, der neuen Betrachtungsweise entgegenstehe, denn es kann bei der Erzeugung von Arbeit sehr wohl beides gleichzeitig stattfinden, daß eine gewisse Wärmemenge *verbraucht* und eine andere von einem warmen zu einem kalten Körper *übergeführt* wird, und beide Wärmemengen können zu der erzeugten Arbeit in bestimmter Beziehung stehen. Es wird dieses im Nachstehenden noch deutlicher werden, und es wird sich dabei zeigen, daß die aus beiden Annahmen gefolgerten Schlüsse nicht nur neben einander bestehen können, sondern sich sogar gegenseitig bestätigen.

#### I. Folgerungen aus dem Grundsätze über die Aequivalenz von Wärme und Arbeit.

Es soll hier auf die Art der Bewegung, welche man sich etwa im Innern der Körper vorstellen kann, nicht näher eingegangen, sondern nur im Allgemeinen angenommen werden, daß eine Bewegung der Theilchen bestehe, und daß die Wärme das Maas der lebendigen Kraft derselben sey, oder vielmehr noch allgemeiner, es soll nur

ein durch jene Annahme bedingter Satz als Grundsatz hingestellt werden, nämlich

*dafs in allen Fällen, wo durch Wärme Arbeit entstehe, eine der erzeugten Arbeit proportionale Wärmemenge verbraucht werde, und dafs umgekehrt durch Verbrauch einer ebenso grofsen Arbeit dieselbe Wärmemenge erzeugt werden könne.*

Bevor wir zu der mathematischen Behandlung dieses Grundsatzes übergehen, mögen einige unmittelbare Folgerungen voraufgeschickt werden, welche auf die ganze Betrachtungsweise der Wärme von Einflufs sind, und welche sich auch schon ohne die bestimmtere Begründung, die sie weiterhin durch die Rechnung finden sollen, verstehen lassen.

Man spricht häufig von der *Gesamtwärme* der Körper, besonders der Gase und Dämpfe, indem man darunter die Summe der freien und latenten Wärme versteht, und annimmt, dafs diese eine nur vom gegenwärtigen Zustande des betrachteten Körpers abhängige Gröfse sey, so dafs, wenn man alle übrigen physikalischen Eigenschaften desselben, seine Temperatur, seine Dichte etc. kenne, auch die in ihm enthaltene Gesamtwärme vollkommen bestimmt sey. Diese Annahme ist aber nach dem vorigen Grundsatz nicht mehr zulässig. Wenn nämlich ein Körper in einem bestimmten Zustande z. B. eine Quantität Gas bei der Temperatur  $t_0$  und dem Volumen  $v_0$  gegeben ist, und man nimmt nun verschiedene Veränderungen in Bezug auf Temperatur und Volumen mit ihm vor, bringt es aber schliesslich wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurück, so müfste jener Annahme nach auch seine Gesamtwärme wieder dieselbe seyn, wie zu Anfang, woraus folgt, dafs, wenn ihm während eines Theiles der Veränderungen Wärme von Aussen mitgetheilt wurde, er während des anderen Theiles wieder dieselbe Wärmemenge nach Aussen abgegeben haben müfste. Nun wird aber bei jeder Veränderung des Volumens eine gewisse Arbeit von dem Gase geleistet oder verbraucht, indem es bei der Ausdehnung einen äufsern Druck

zurückschiebt, und umgekehrt die Zusammendrückung nur durch Vorrücken des äußern Druckes bewirkt werden kann. Wenn also unter den mit ihm vorgenommenen Veränderungen auch Volumenveränderungen vorkamen, so muß auch hier Arbeit geleistet und verbraucht seyn. Es ist aber nöthig, daß zuletzt, wenn es wieder bei seinem ursprünglichen Zustande angelangt ist, die im Ganzen erzeugte Arbeit der verbrauchten gerade gleich sey, so daß sie sich gegenseitig aufheben, sondern es kann ein Ueberschuss der einen oder der anderen stattfinden, jenachdem die Zusammendrückung bei niederer oder höherer Temperatur, als die Ausdehnung, bewirkt wurde, was weiter unten noch bestimmter nachgewiesen werden soll. Diesem Ueberschusse an erzeugter oder verbrauchter Arbeit muß dann dem Grundsätze nach auch ein proportionaler Ueberschuss an verbrauchter oder erzeugter Wärme entsprechen, und das Gas kann also nicht ebenso viel Wärme nach Außen abgegeben, als von Außen empfangen haben.

Derselbe Widerspruch mit der gebräuchlichen Annahme über die *Gesamtwärme* läßt sich noch auf eine etwas andere Weise darstellen. Wenn das Gas von  $t_0$  und  $v_0$  auf die höhere Temperatur  $t_1$  und das größere Volumen  $v_1$  gebracht werden soll, so würde die Wärmemenge, die ihm dazu mitgetheilt werden muß, nach jener Annahme von der Weise, in welcher die Veränderung geschieht, unabhängig seyn; aus dem obigen Grundsätze aber ergibt sie sich als verschieden, jenachdem man das Gas erst bei dem constanten Volumen  $v_0$  erwärmt und dann bei der constanten Temperatur  $t_1$  sich ausdehnen läßt, oder erst die Ausdehnung bei der Temperatur  $t_0$  geschehen läßt, und dann die Erwärmung vornimmt, oder Ausdehnung und Erwärmung in irgend einer anderen Art wechseln oder auch beide gleichzeitig stattfinden läßt; denn in allen diesen Fällen ist die vom Gase geleistete Arbeit verschieden.

Ebenso muß es, wenn eine Quantität Wasser von der Temperatur  $t_0$  in Dampf von der Temperatur  $t_1$  und dem Volumen  $v_1$  gebracht werden soll, in Bezug auf die dazu

nöthige Wärmemenge einen Unterschied machen, ob man das Wasser erst als solches bis  $t_1$  erwärmt, und dann verdampfen läßt, oder es bei  $t_0$  verdampfen läßt, und dann den Dampf auf das geforderte Volumen und die geforderte Temperatur  $v_1$  und  $t_1$  bringt, oder endlich die Verdampfung bei irgend einer mittleren Temperatur geschehen läßt.

Hieraus und aus der unmittelbaren Betrachtung des Grundsatzes übersieht man auch, welche Vorstellung man sich von der *latenten* Wärme bilden muß. Nehmen wir wieder das zuletzt angewandte Beispiel, so unterscheiden wir in der Wärmemenge, welche dem Wasser bei seinen Veränderungen mitgetheilt werden muß, die *freie* und *latente* Wärme. Von diesen dürfen wir aber in dem gebildeten Dampfe nur die erstere als wirklich vorhanden betrachten. Die letztere ist nicht bloß, wie der Name andeutet, für unsere Wahrnehmung *verborgen*, sondern *überhaupt nicht vorhanden*; sie ist während der Veränderungen zu Arbeit *verbraucht*.

In der verbrauchten Wärme müssen wir wiederum noch eine Unterscheidung einführen. Die geleistete Arbeit ist nämlich von zweifacher Art. Erstens gehört eine gewisse Arbeit dazu, um die gegenseitige Anziehungskraft der Theilchen des Wassers zu überwinden, und sie bis zu der Entfernung von einander zu trennen, in welcher sie sich beim Dampfe befinden. Zweitens muß der Dampf bei seiner Entwicklung einen äußeren Druck zurückschieben, um sich Raum zu schaffen. Die erstere Arbeit wollen wir die *innere*, die letztere die *äußere* nennen, und danach auch die latente Wärme eintheilen.

In Bezug auf die *innere* Arbeit kann es keinen Unterschied machen, ob die Verdampfung bei  $t_0$  oder bei  $t_1$  oder bei einer mittleren Temperatur geschieht, indem wir die anziehende Kraft der Theilchen, welche zu überwinden ist, als unveränderlich betrachten müssen<sup>1)</sup>. Die *äu-*

1) Man darf hiergegen nicht einwenden, daß das Wasser bei  $t_1$  eine geringere Cohäsion habe, als bei  $t_0$ , also zu ihrer Ueberwindung eine geringere Arbeit nöthig sey. Es liegt nämlich auch schon in der Verrin-

*fsere* Arbeit dagegen richtet sich nach dem von der Temperatur abhängigen Drucke. Dasselbe gilt natürlich, ebenso wie in diesem besonderen Beispiele, auch allgemein, und wenn daher oben gesagt wurde, daß die Wärmemenge, welche einem Körper mitgetheilt werden muß, um ihn aus einem Zustande in einen anderen zu bringen, nicht bloß von dem Anfangs- und Endzustande, sondern von dem ganzen Wege, auf dem die Veränderung geschieht, abhängt, so bezieht sich das nur auf *den* Theil der *latenten* Wärme, welcher der *äußeren* Arbeit entspricht. Der andere Theil der *latenten* Wärme, so wie die ganze *freie* Wärme, sind von dem Wege der Veränderungen unabhängig.

Wenn sich nun der Dampf von  $t_1$  und  $v_1$  wieder in Wasser von  $t_0$  verwandelt, so wird dabei umgekehrt Arbeit *verbraucht*, indem die Theilchen ihrer Anziehung wieder nachgeben und sich nähern und der äußere Druck wieder vorrückt. Demgemäß muß Wärme *erzeugt* werden und die sogenannte *frei werdende* Wärme, welche dabei erscheint, tritt also nicht bloß aus ihrer bisherigen Verborgenheit wieder hervor, sondern ist wirklich *neu entstanden*. Diese auf dem Rückwege erzeugte Wärme braucht aber der auf dem Hinwege verbrauchten nicht gleich zu seyn, sondern der Theil, welcher der *äußeren* Arbeit entspricht, kann auch hier nach Umständen größer oder kleiner seyn.

Wir wenden uns nun zur mathematischen Behandlung des Gegenstandes, doch wollen wir uns dabei auf die Betrachtung der *permanenten Gase* und der *Dämpfe im Maximum ihrer Dichte* beschränken, indem diese Fälle durch die anderweitigen Kenntnisse, welche wir über sie besitzen, der

gerung der Cohäsion eine gewisse Arbeit, die, während das Wasser als solches sich erwärmt, geleistet wird, und diese muß man zu der bei der Verdampfung selbst geleisteten hinzurechnen. Daraus folgt zugleich, daß von der Wärmemenge, welche das Wasser bei seiner Erwärmung von Außen empfängt, nur ein Theil als freie Wärme zu betrachten ist, während der andere zur Verringerung der Cohäsion verbraucht wird. Mit dieser Ansicht steht auch der Umstand im Einklange, daß das Wasser eine so viel größere spezifische Wärme hat als das Eis, und wahrscheinlich auch als der Dampf.

Rechnung am zugänglichsten sind, und außerdem auch das meiste Interesse darbieten. Man wird indessen leicht übersehen, wie sich der Grundsatz auch auf andere Fälle anwenden läßt.

Sey ein gewisses Quantum, etwa eine Gewichtseinheit von einem *permanenten Gase* gegeben, so müssen zur Bestimmung seines gegenwärtigen Zustandes drei Gröfsen bekannt seyn: der Druck, unter dem es sich befindet, sein Volumen und seine Temperatur. Diese Gröfsen stehen in gegenseitiger Abhängigkeit, welche durch das vereinigte Mariotte'sche und Gay-Lussac'sche Gesetz <sup>1)</sup> ausgedrückt wird, und sich durch folgende Gleichung darstellen läßt:

$$(I.) \quad pv = R(a + t),$$

worin  $p$  und  $v$  Druck, Volumen und Temperatur des Gases im gegenwärtigen Zustande bedeuten,  $a$  eine für alle Gase gleiche Constante ist, und  $R$  endlich ebenfalls eine Constante ist, die vollständig  $\frac{p_0 v_0}{a + t_0}$  heifst, wenn  $p_0$ ,  $v_0$  und  $t_0$  die zusammengehörigen Werthe der obigen drei Gröfsen für irgend einen anderen Zustand des Gases sind. Diese letztere Constante ist also für die verschiedenen Gase in sofern verschieden, als sie ihrem specifischen Gewichte umgekehrt proportional ist.

Zwar hat in neuerer Zeit Regnault durch sehr sorgfältige Versuche nachgewiesen, das dieses Gesetz nicht in aller Strenge richtig ist, doch sind die Abweichungen für die permanenten Gase sehr gering, und werden nur bei denselben bedeutender, welche sich condensiren lassen. Daraus scheint zu folgen, das das Gesetz um so strenger gültig ist, je weiter das Gas in Bezug auf Druck und Temperatur von seinem Condensationspunkte entfernt ist. Man kann sich daher, während die Genauigkeit für die permanenten Gase schon im gewöhnlichen Zustande so groß ist, das man sie für die meisten Untersuchungen als vollkom-

1) Dieses Gesetz soll im Folgenden immer kurz als das M. und G. Gesetz, und das Mariotte'sche Gesetz allein als das M. Gesetz bezeichnet werden.

men betrachten kann, für jedes Gas einen Gränzzustand denken, in dem die Genauigkeit wirklich vollkommen wird, und diesen ideellen Zustand wollen wir im Folgenden, wo wir von den permanenten Gasen als solchen handeln, voraussetzen.

Der Werth von  $\frac{1}{a}$  ist nach übereinstimmenden Versuchen von Regnault und Magnus für die atmosphärische Luft, wenn die Temperatur nach Centesimalgraden vom Gerfrierpunkte aus gezählt wird, gleich 0,003665. Da aber die Gase, wie erwähnt, nicht genau dem M. und G. Gesetze folgen, so erhält man, wenn man die Versuche unter verschiedenen Umständen anstellt, nicht immer denselben Werth für  $\frac{1}{a}$ . Die vorstehende Zahl gilt für den Fall, wo die atmosphärische Luft bei 0° unter dem Drucke von *einer* Atmosphäre genommen, und dann bei constantem Volumen bis 100° erwärmt wird, und man dabei die Zunahme der Expansivkraft beobachtet. Läßt man dagegen den Druck constant und beobachtet die Zunahme des Volumens, so erhält man die etwas größere Zahl 0,003670. Ferner wachsen die Zahlen, wenn man die Versuche unter höherem, als dem atmosphärischen Drucke anstellt, während sie bei geringerem Drucke etwas abnehmen. Man kann demnach nicht mit Bestimmtheit angeben, welcher Werth für die Gase im ideellen Zustande, in welchem jene Unterschiede natürlich fortfallen müßten, anzunehmen ist, doch wird die Zahl 0,003665 gewifs nicht weit von der Wahrheit abweichen, zumal da für Wasserstoff, welcher wahrscheinlich unter allen Gasen dem ideellen Zustande am nächsten ist, nahe dieselbe Zahl gilt, und die Aenderungen bei diesem im entgegengesetzten Sinne stattfinden, als bei den anderen Gasen. Behalten wir daher jenen Werth von  $\frac{1}{a}$  bei, so bekommen wir

$$a=273.$$

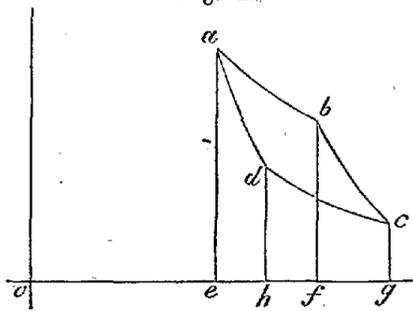
Zufolge der Gleichung (I.) kann man von den drei Gröfsen  $p$ ,  $v$  und  $t$  eine, z. B.  $p$ , als Function der beiden an-

deren  $v$  und  $t$  betrachten, welche letzteren dann die unabhängigen Veränderlichen bleiben, die den Zustand des Gases bedingen. Wir wollen nun zu bestimmen suchen, wie die auf die *Wärmemenge* bezüglichen Gröfsen von jenen beiden abhängen.

Wenn irgend ein Körper sein Volumen verändert, so wird dabei im Allgemeinen mechanische Arbeit erzeugt oder verbraucht. Es ist aber in den meisten Fällen nicht möglich, diese genau zu bestimmen, weil zugleich mit der *äußeren* Arbeit auch gewöhnlich noch eine unbekanntere *innere* stattfindet. Um diese Schwierigkeit zu vermeiden, hat Carnot das schon oben erwähnte sinnreiche Verfahren angewandt, dafs er den Körper nach einander verschiedene Veränderungen durchmachen läfst, die so angeordnet sind, dafs er zuletzt wieder genau in seinen ursprünglichen Zustand zurückkommt. Dann mufs, wenn bei einigen der Veränderungen *innere* Arbeit geleistet wurde, diese bei den anderen gerade wieder aufgehoben seyn, und man ist sicher, dafs die *äußere* Arbeit, die etwa bei den Veränderungen übrig bleibt, auch die ganze überhaupt hervorgebrachte Arbeit ist. Clapeyron hat dieses Verfahren sehr anschaulich graphisch dargestellt, und dieser Darstellung wollen wir zunächst für die permanenten Gase folgen, jedoch mit einer geringen Aenderung, die durch unseren Grundsatz bedingt wird.

Sey in nebenstehender Figur durch die Abscisse  $oe$  das

Fig. 1.



Volumen, und durch die Ordinate  $ea$  der Druck der Gewichtseinheit Gas in einem Zustande, in welchem zugleich ihre Temperatur  $= t$  sey, angedeutet. Man nehme nun an, das Gas befinde sich in einer ausdehnbaren Hülle, mit der es aber keine Wärme austauschen könne. Läßt man es nun in dieser Hülle sich ausdehnen, so würde es dabei, wenn

ihm keine neue Wärme mitgetheilt würde, seine Temperatur erniedrigen. Um dieses zu vermeiden, sey es während der Ausdehnung mit einem Körper *A* in Berührung gebracht, der auf der constanten Temperatur *t* erhalten wird, und dem Gase immer so viel Wärme mittheilt, daß seine Temperatur ebenfalls *t* bleibt. Während dieser Ausdehnung bei constanter Temperatur nimmt der Druck nach dem M. Gesetze ab, und läßt sich durch die Ordinate einer Curve *ab* darstellen, welche ein Stück einer gleichseitigen Hyperbel ist. — Hat das Gas auf diese Weise sein Volumen von *oe* bis *of* vermehrt, so nehme man den Körper *A* fort, und lasse nun, ohne daß neue Wärme hinzutreten kann, die Ausdehnung noch weiter stattfinden. Dann wird die Temperatur sinken und daher der Druck schneller abnehmen, wie vorher, und das Gesetz, nach welchem dieses geschieht, sey durch die Curve *bc* angedeutet. — Ist so das Volumen des Gases von *of* bis *og* vermehrt, und dabei seine Temperatur von *t* bis  $\tau$  erniedrigt, so fange man an, es wieder zusammenzudrücken, um es zu seinem ursprünglichen Volumen *oe* zurückzubringen. Dabei würde, wenn es sich selbst überlassen wäre, seine Temperatur sogleich wieder steigen. Das gestatte man aber zunächst nicht, sondern bringe es mit einem Körper *B* von der constanten Temperatur  $\tau$  in Berührung, dem es die entstehende Wärme immer gleich abgeben muß, so daß es die Temperatur  $\tau$  behält, und in dieser Berührung drücke man es so weit zusammen, (um das Stück *gh*,) daß das übrigbleibende Stück *he* gerade ausreicht, um die Temperatur des Gases, wenn es während dieser letzten Zusammendrückung keine Wärme abgeben kann, von  $\tau$  bis *t* zu erhöhen. Während der ersteren Zusammendrückung nimmt der Druck nach dem M. Gesetze zu, und wird durch das Stück *cd* einer anderen gleichseitigen Hyperbel dargestellt. Während der letzteren dagegen geschieht die Zunahme schneller und sey durch die Curve *da* angedeutet. Diese Curve muß genau in *a* enden, denn da am Schlusse der Operation das Volumen und die Temperatur wieder ihren

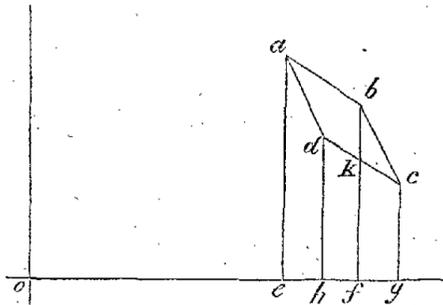
ursprünglichen Werth haben, so muß dieses auch mit dem Drucke stattfinden, welcher eine Function jener beiden ist. Das Gas befindet sich also jetzt wieder ganz in demselben Zustande, wie zu Anfange.

Um nun die bei diesen Veränderungen hervorgebrachte Arbeit zu bestimmen, brauchen wir aus den oben angeführten Gründen unser Augenmerk nur auf die *äußere* Arbeit zu richten. Während der Ausdehnung *erzeugt* das Gas eine Arbeit, die durch das Integral des Productes aus dem Differential des Volumens in den dazu gehörigen Druck bestimmt, und also geometrisch durch die Vierecke  $eabf$  und  $fbcg$  dargestellt wird. Zur Zusammendrückung dagegen wird Arbeit *verbraucht*, die ebenso durch die Vierecke  $gcdh$  und  $hdae$  dargestellt wird. Der Ueberschuss der ersteren Arbeit über die letztere ist als die im Ganzen während der Veränderungen erzeugte Arbeit anzusehen, und dieser wird dargestellt durch das Viereck  $abcd$ .

Wenn man den vollständigen vorher beschriebenen Process in umgekehrter Ordnung ausführt, so erhält man dieselbe GröÙe  $abcd$  als Ueberschuss der *verbrauchten* Arbeit über die *erzeugte*.

Um nun die vorstehenden Betrachtungen analytisch anwenden zu können, wollen wir annehmen, die von dem Gase erlittenen Veränderungen seyen alle *unendlich klein* gewesen. Dann können wir die erhaltenen Curven als gerade Linien betrachten, wie es in nebenstehender Figur

Fig. 2.



geschehen ist. Zugleich können wir bei der Bestimmung des Flächeninhaltes das Viereck  $abcd$  als Parallelogramm ansehen, indem der dadurch entstehende Fehler nur ein unendlich kleines *dritter* Ordnung seyn kann, während der Inhalt selbst ein solches *zweiter* Ordnung ist. Bei dieser Annahme läßt sich der Inhalt, wie man leicht sieht, durch

das Product  $ef \cdot bk$  ausdrücken, wenn  $k$  der Punkt ist, wo die Ordinate  $bf$  die untere Seite des Vierecks schneidet. Die Größe  $bk$  ist die Zunahme des Druckes, während das Gas bei constantem Volumen  $of$  seine Temperatur von  $\tau$  bis  $t$ , also um das Differential  $t - \tau = dt$  erhöht. Diese Größe lässt sich mittelst der Gleichung (I.) in  $v$  und  $t$  ausdrücken, nämlich:

$$dp = \frac{Rdt}{v}.$$

Bezeichnen wir ferner die Volumenzunahme  $ef$  mit  $dv$ , so erhalten wir den Inhalt des Vierecks, und somit

$$(I.) \text{ die erzeugte Arbeit} = \frac{Rdvdt}{v}.$$

Wir müssen nun die bei jenen Veränderungen verbrauchte Wärmemenge bestimmen. Die Wärmemenge, welche dem Gase mitgetheilt werden muß, während es aus irgend einem früheren Zustande auf einem bestimmten Wege in den Zustand übergeführt wird, in welchem sein Volumen  $=v$  und seine Temperatur  $=t$  ist, möge  $Q$  heißen, und die in dem obigen Prozesse vorkommenden Volumenveränderungen, welche hier einzeln betrachtet werden müssen, seyen bezeichnet:  $ef$  mit  $dv$ ,  $hg$  mit  $d'v$ ,  $eh$  mit  $\delta v$  und  $fg$  mit  $\delta'v$ . — Während einer Ausdehnung von dem Volumen  $oe = v$  zu dem  $of = v + dv$  bei der constanten Temperatur  $t$  muß dann das Gas die Wärmemenge

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right) dv$$

erhalten, und dem entsprechend während einer Ausdehnung von  $oh = v + \delta v$  bis  $og = v + \delta v + d'v$  bei der Temperatur  $t - dt$  die Wärmemenge

$$\left[\left(\frac{dQ}{dv}\right) + \frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dv}\right)\delta v - \frac{d}{dt}\left(\frac{dQ}{dv}\right)dt\right] d'v.$$

Diese letztere muß in unserem Falle, weil statt einer solchen Ausdehnung eine Zusammendrückung stattfand, negativ in Rechnung gebracht werden. Während der Ausdeh-

nung von  $of$  bis  $og$  und der Zusammendrückung von  $oh$  bis  $oe$  hat das Gas weder Wärme erhalten noch verloren, und somit ist die Wärmemenge, die das Gas mehr empfangen als abgegeben hat, also *die verbrauchte Wärmemenge*

$$(2.) = \left(\frac{dQ}{dv}\right) dv - \left[\left(\frac{dQ}{dv}\right) + \frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dv}\right)\delta v - \frac{d}{dt}\left(\frac{dQ}{dv}\right)dt\right] d'v.$$

Hieraus müssen die Größen  $\delta v$  und  $d'v$  fortgeschafft werden. Dazu hat man erstens die unmittelbar aus der Anschauung der Figur folgende Gleichung:

$$dv + \delta'v = \delta v + d'v,$$

und außerdem ergeben sich aus der Bedingung, dafs das Gas während der Zusammendrückung von  $oh$  bis  $oe$ , und also auch umgekehrt bei einer unter denselben Umständen stattfindenden Ausdehnung von  $oe$  bis  $oh$ , und ebenso bei der Ausdehnung von  $of$  bis  $og$ , welche beide eine Temperaturerniedrigung um  $dt$  verursachen, keine Wärme empfängt und verliert, die Gleichungen:

$$\left(\frac{dQ}{dv}\right)\delta v - \left(\frac{dQ}{dt}\right)dt = 0$$

$$\left[\left(\frac{dQ}{dv}\right) + \frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dv}\right)dv\right]\delta'v - \left[\left(\frac{dQ}{dt}\right) + \frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dt}\right)dv\right]dt = 0.$$

Eliminirt man aus diesen drei Gleichungen und der Gleichung (2.) die drei Größen  $d'v$ ,  $\delta v$  und  $\delta'v$ , und vernachlässigt auch hier bei der Entwicklung die Glieder, welche in Bezug auf die Differentiale von höherer als der zweiten Ordnung sind, so erhält man:

$$(3.) \text{ Die verbr. Wärme} = \left[\frac{d}{dt}\left(\frac{dQ}{dv}\right) - \frac{d}{dv}\left(\frac{dQ}{dt}\right)\right] dv dt.$$

Gehen wir nun zurück auf den Grundsatz, dafs zur Erzeugung einer bestimmten Arbeit auch immer der Verbrauch einer proportionalen Wärmemenge nöthig sey, so können wir daraus die Gleichung bilden:

$$(4.) \frac{\text{die verbrauchte Wärme}}{\text{die erzeugte Arbeit}} = A,$$

worin  $A$  eine Constante ist, welche das Wärmeäquivalent

für die Einheit der Arbeit bedeutet. In diese Gleichung die Ausdrücke (1.) und (3.) eingesetzt, giebt:

$$\frac{\left[ \frac{d}{dt} \left( \frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left( \frac{dQ}{dt} \right) \right] dv dt}{\frac{R \cdot dv dt}{v}} = A$$

oder:

$$(II.) \quad \frac{d}{dt} \left( \frac{dQ}{dv} \right) - \frac{d}{dv} \left( \frac{dQ}{dt} \right) = \frac{A \cdot R}{v}.$$

Diese Gleichung können wir als den für die permanenten Gase geltenden analytischen Ausdruck des obigen Grundsatzes betrachten. Sie zeigt, daß  $Q$  keine Function von  $v$  und  $t$  seyn kann, so lange die letzteren von einander unabhängig sind. Denn sonst müßte nach dem bekannten Satze der Differentialrechnung, daß, wenn eine Function von zwei Veränderlichen nach beiden differenzirt werden soll, die Ordnung, in der dieses geschieht, gleichgültig ist, die rechte Seite der Gleichung Null seyn.

Man kann die Gleichung auch auf die Form einer *vollständigen* Differentialgleichung bringen, nämlich:

$$(IIa.) \quad dQ = dU + A \cdot R \frac{a+t}{v} dv,$$

worin  $U$  eine willkürliche Function von  $v$  und  $t$  ist. Diese Differentialgleichung ist natürlich nicht integrabel, sondern wird es erst, wenn zwischen den Veränderlichen noch eine zweite Beziehung gegeben wird, derzufolge man  $t$  als Function von  $v$  betrachten kann. Der Grund davon liegt aber nur in dem letzten Gliede, und dieses entspricht gerade der, bei der Veränderung vollbrachten *äußeren* Arbeit, denn das Differential dieser Arbeit ist  $p dv$ , und daraus erhält man, wenn man  $p$  mittelst (I.) eliminirt:

$$\frac{R(a+t)}{v} dv.$$

Es ergibt sich also zunächst aus der Gleichung (IIa.), was schon oben als eine unmittelbare Folge des Grundsatzes angeführt wurde, daß man die ganze vom Gase während einer in Bezug auf Temperatur und Volumen statt-

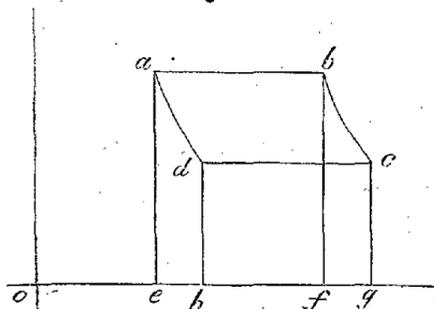
ge-

gefundenen Veränderung aufgenommene Wärmemenge  $Q$  in zwei Theile zerlegen kann, deren einer  $U$ , welcher die hinzugekommene *freie* Wärme und die zu *innerer* Arbeit, falls solche geschehen ist, *verbraachte* Wärme umfaßt, sich so verhält, wie man es gewöhnlich von der Gesamtwärme annahm, daß er eine Function von  $v$  und  $t$  ist, und daher durch den Anfangs- und Endzustand des Gases, zwischen denen der Uebergang stattfinden soll, schon vollkommen bestimmt wird; während der andere, welcher die zu *äußerer* Arbeit *verbraachte* Wärme begreift, aufser von jenen Gränzzuständen noch von dem ganzen Wege der Veränderungen zwischen denselben abhängt.

Bevor wir uns damit beschäftigen, diese Gleichung auch noch zu weiteren Schlüssen geeignet zu machen, wollen wir auch für *die Dämpfe im Maximum der Dichte* den analytischen Ausdruck des angenommenen Grundsatzes entwickeln.

Für diesen Fall dürfen wir das M. und G. Gesetz nicht als richtig betrachten, und müssen uns daher auf jenen Grundsatz allein beschränken. Um daraus eine Gleichung zu gewinnen, wenden wir wieder mit einer kleinen Abänderung das von Carnot angegebene und von Clapeyron graphisch dargestellte Verfahren an. Es sey in einem für Wärme undurchdringlichen Gefäße eine Flüssigkeit enthalten, welche aber nur einen Theil des Raumes ausfülle und den übrigen Theil für den Dampf freilasse, der die Dichte hat, welche der stattfindenden Temperatur  $t$  als Maximum entspricht. Das Gesamtvolumen beider sey in ne-

Fig. 3.



benstehender Figur durch die Abscisse  $oe$  und der Druck des Dampfes durch die Ordinate  $ea$  dargestellt. Nun gebe das Gefäß dem Drucke nach, und erweitere sich, während Flüssigkeit und Dampf mit einem Körper  $A$  von der constanten

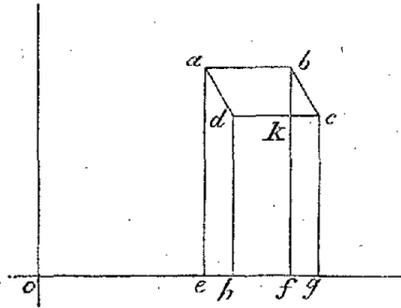
Temperatur  $t$  in Berührung seyen. So wie der Raum größer wird, verdampft mehr Flüssigkeit, aber die dabei latent werdende Wärme wird immer wieder vom Körper  $A$  ersetzt, so daß die Temperatur und mit ihr auch der Druck des Dampfes ungeändert bleiben. Wenn auf diese Weise das Gesamtvolumen von  $oe$  bis  $of$  angewachsen ist, so ist dabei eine äußere Arbeit erzeugt, die durch das Rechteck  $eabf$  dargestellt wird. — Jetzt nehme man den Körper  $A$  fort, und lasse das Gefäß sich noch mehr erweitern, während weder Wärme hinein- noch heraus kann. Dabei wird theils der vorhandene Dampf sich ausdehnen, theils neuer entstehen, und demzufolge wird die Temperatur sinken und somit auch der Druck abnehmen. Dieses setzt man fort, bis die Temperatur aus  $t$  in  $\tau$  übergegangen ist, wobei das Volumen  $og$  erreicht werde. Wird die während dieser Ausdehnung stattfindende Druckabnahme durch die Curve  $bc$  dargestellt, so ist die dabei erzeugte äußere Arbeit  $= fbcg$ .

Nun drücke man das Gefäß zusammen, um die Flüssigkeit mit dem Dampfe wieder auf ihr ursprüngliches Gesamtvolumen  $oe$  zurückzubringen; und zwar geschehe diese Zusammendrückung zum Theil in Berührung mit dem Körper  $B$  von der Temperatur  $\tau$ , auf den alle bei der Condensation des Dampfes frei werdende Wärme übergehe, so daß die Temperatur constant  $= \tau$  bleibe, zum Theil ohne diesen Körper, so daß die Temperatur steige, und man richte es so ein, daß die erste Zusammendrückung nur so weit (bis  $oh$ ) fortgesetzt werde, daß der dann noch bleibende Raum  $he$  gerade hinreiche, um die Temperatur wieder von  $\tau$  bis  $t$  zu erhöhen. Während der ersten Volumenverringering bleibt der Druck unveränderlich  $= gc$ , und die dabei verbrauchte äußere Arbeit ist gleich dem Rechtecke  $gcdh$ . Während der letzten Volumenverringering nimmt der Druck zu und werde dargestellt durch die Curve  $da$ , welche gerade im Punkte  $a$  enden muß, da der ursprünglichen Temperatur  $t$  auch wieder der ursprüngliche Druck  $ea$  entsprechen muß. Die zuletzt verbrauchte äußere Arbeit ist  $= hdae$ .

Am Schlusse der Operation sind Flüssigkeit und Dampf wieder in demselben Zustande, wie zu Anfang, so daß der Ueberschuß der erzeugten *äußeren* Arbeit über die verbrauchte auch die *ganze* erzeugte Arbeit ist. Er wird dargestellt durch das Viereck  $abcd$ , und dessen Inhalt muß also mit der zu gleicher Zeit *verbrauchten* Wärme verglichen werden.

Zu diesen Bestimmungen nehme man wieder die im Vorigen beschriebenen Veränderungen als *unendlich klein* an, und unter dieser Voraussetzung sey der Vorgang in neben-

Fig. 4.



stehender Figur dargestellt, in welcher die in Fig. 3 vorkommenden Curven  $ad$  und  $bc$  in gerade Linien übergegangen sind. In Bezug auf den Flächeninhalt des Vierecks  $abcd$  kann man dieses wieder als ein Parallelogramm betrachten, und

braucht also nur das Product  $ef \cdot bk$  zu nehmen. Ist nun der Druck des Dampfes bei der Temperatur  $t$  im Maximum seiner Spannkraft gleich  $p$ , und wird die Temperaturdifferenz  $t - \tau$  mit  $dt$  bezeichnet, so ist

$$bk = \frac{dp}{dt} dt.$$

$ef$  ist die Volumenvermehrung, die dadurch entstanden ist, daß eine gewisse Menge Flüssigkeit, welche mit  $dm$  bezeichnet werde, in Dampf übergegangen ist. Sey nun das Volumen einer Gewichtseinheit Dampf im Maximum seiner Dichte bei der Temperatur  $t$  mit  $s$  bezeichnet, und das Volumen derselben Menge Flüssigkeit bei der Temperatur  $t$  mit  $\sigma$ , so ist offenbar

$$ef = (s - \sigma) dm$$

und somit der Inhalt des Vierecks oder

$$(5.) \text{ die erz. Arb. } = (s - \sigma) \frac{dp}{dt} dm dt.$$

Um die Wärmemengen ausdrücken zu können, wollen

wir folgende Bezeichnungen einführen. Die Wärmemenge, welche latent wird, wenn eine Gewichtseinheit Flüssigkeit bei der Temperatur  $t$  und unter dem entsprechenden Drucke verdampft, heiße  $r$  und die spezifische Wärme der Flüssigkeit  $c$ , welche beiden Größen, so wie auch die vorigen  $s$ ,  $\sigma$  und  $\frac{dp}{dt}$  als Functionen von  $t$  anzusehen sind. Endlich sey die Wärmemenge, welche einer Gewichtseinheit Dampf mitgetheilt werden muß, wenn er von der Temperatur  $t$  auf  $t+dt$  gebracht, dabei aber so zusammengedrückt werden soll, dafs er sich für diese Temperatur, ohne dafs ein Theil von ihm niedergeschlagen wird, gerade wieder im Maximum der Dichte befindet, mit  $h dt$  bezeichnet, worin  $h$  ebenfalls eine Function von  $t$  bedeutet, von welcher vorläufig dahingestellt bleibe, ob sie ihrem Werthe nach positiv oder negativ ist.

Wenn wir nun die ursprünglich im Gefäfse vorhandene Flüssigkeitsmasse  $\mu$  und die Dampfmasse  $m$  nennen, ferner die bei der Ausdehnung von  $oe$  bis  $of$  verdampfende Masse  $dm$  und die bei der Zusammendrückung von  $og$  bis  $oh$  niedergeschlagene  $d'm$ , so wird bei der ersteren die Wärmemenge

$$r dm$$

latent und dem Körper  $A$  entzogen, und bei der letzteren die Menge

$$\left(r - \frac{dr}{dt} dt\right) d'm$$

frei und dem Körper  $B$  abgegeben. Bei der anderen Ausdehnung und Zusammendrückung wird weder Wärme gewonnen noch verloren, folglich ist zu Ende des Processes

$$(6.) \text{ Die verbr. Wärme} = r dm - \left(r - \frac{dr}{dt} dt\right) d'm.$$

Hierin muß noch das Differential  $d'm$  durch  $dm$  und  $dt$  ersetzt werden, und dazu dienen die Bedingungen, unter welchen die zweite Ausdehnung und die zweite Zusammendrückung geschehen sind. Die Dampfmasse, welche sich bei der Zusammendrückung von  $oh$  bis  $oe$  nieder-

schlägt, und sich also auch bei der entsprechenden Ausdehnung von  $oe$  bis  $oh$  entwickeln würde, sey mit  $\delta m$  und die, welche sich bei der Ausdehnung von  $of$  bis  $og$  entwickelt mit  $\delta'm$  bezeichnet, dann hat man zunächst, da am Schlusse wieder die ursprüngliche Flüssigkeitsmasse  $\mu$  und die Dampfmasse  $m$  vorhanden seyn muß, die Gleichung:

$$dm + \delta'm = d'm + \delta m.$$

Ferner ergibt sich für die Ausdehnung von  $oe$  bis  $oh$ , indem dabei die Flüssigkeitsmasse  $\mu$  und die Dampfmasse  $m$  ihre Temperatur um  $dt$  erniedrigen müssen, ohne daß Wärme fortgeht, die Gleichung:

$$r\delta m - \mu \cdot c dt - m \cdot h dt = 0,$$

und ebenso für die Ausdehnung von  $of$  bis  $og$ , indem man nur  $\mu - dm$  und  $m + dm$  an die Stelle von  $\mu$  und  $m$ , und  $\delta'm$  an die Stelle von  $\delta m$  setzt,

$$r\delta'm - (\mu - dm)c dt - (m + dm)h dt = 0.$$

Wenn man aus diesen drei Gleichungen und (6.) die Größen  $d'm$ ,  $\delta m$  und  $\delta'm$  eliminirt, und die Glieder von höherer als der zweiten Ordnung fortläßt, so kommt:

$$(7.) \text{ die verbr. Wärme} = \left(\frac{dr}{dt} + c - h\right) dm dt.$$

Die Formeln (7.) und (5.) müssen nun auf dieselbe Weise zusammengestellt werden, wie es bei den permanenten Gasen geschehen ist, nämlich:

$$\frac{\left(\frac{dr}{dt} + c - h\right) dm dt}{(s - \sigma) \frac{dp}{dt} dm dt} = A,$$

und man erhält also als den für die Dämpfe im Maximum der Dichte geltenden analytischen Ausdruck des Grundsatzes die Gleichung:

$$(III.) \quad \frac{dr}{dt} + c - h = A(s - \sigma) \frac{dp}{dt}.$$

Wenn man anstatt des obigen Grundsatzes die An-

nahme, daß die Quantität der Wärme *constant* sey, festhielte, so würde man zufolge (7.) statt der Gleichung (III.) setzen müssen:

$$(8.) \quad \frac{dr}{dt} + c - h = 0,$$

und diese Gleichung hat man, wenn auch nicht gerade in derselben Form, so doch ihrem Sinne nach bisher benutzt, um den Werth der GröÙe  $h$  zu bestimmen. So lange man bei dem Wasser das Watt'sche Gesetz für richtig hielt, daß die Summe der freien und latenten Wärme eines Quantum Dampf im Maximum der Dichte für alle Temperaturen gleich, und daß also

$$\frac{dr}{dt} + c = 0$$

sey, mußte man schließen, daß für diese Flüssigkeit auch  $h = 0$  sey, und dieses hat man in der That auch vielfach als richtig ausgesprochen, indem man sagte, wenn ein Quantum Dampf sich im Maximum der Dichte befinde, und dann in einem für Wärme undurchdringlichen GefäÙe zusammengedrückt werde oder sich ausdehne, so bleibe es im Maximum der Dichte. Nachdem aber Regnault<sup>1)</sup> das Watt'sche Gesetz dahin berichtigt hat, daß man ziemlich angenähert setzen kann:

$$\frac{dr}{dt} + c = 0,305,$$

gibt die Gleichung (8.) auch für  $h$  den Werth 0,305. Es würde also folgen, daß das vorher betrachtete Dampfquantum in dem für Wärme undurchdringlichen GefäÙe bei der Zusammendrückung sich zum Theil niederschlagen müsse, dagegen bei der Ausdehnung nicht mehr im Maximum der Dichte bleibe, indem seine Temperatur nicht in dem Verhältnisse abnehme, wie es der Abnahme der Dichte entspreche.

Ganz anders verhält es sich, wenn man die Gleichung (8.) durch (III.) ersetzt. Der Ausdruck auf der rechten Seite

1) *Mém. de l'Acad. T. XXI.* das 9te und 10te Mémoire.

ist seiner Natur nach immer positiv, und daraus folgt zunächst, daß  $h$  kleiner als 0,305 seyn muß. Weiterhin wird sich aber auch noch ergeben, daß der Werth jenes Ausdrucks so groß ist, daß  $h$  sogar *negativ* wird. Man muß also schließen, daß das obige Dampfquantum nicht bei der *Zusammendrückung* sondern vielmehr bei der *Ausdehnung* sich theilweise niederschlägt, während bei der Zusammendrückung seine Temperatur in stärkerem Verhältnisse steigt, als es der Zunahme der Dichte entspricht, so daß es dann nicht mehr im Maximum der Dichte bleibt.

Dieses Resultat ist freilich der vorher erwähnten gewöhnlichen Vorstellung gerade entgegengesetzt, doch glaube ich nicht, daß irgend eine experimentelle Erfahrung dagegen spricht. Vielmehr steht es mit dem von Pambour beobachteten Verhalten des Dampfes besser in Einklang, als jene Vorstellung. Dieser fand nämlich <sup>1)</sup>, daß der Dampf, welcher nach verrichteter Arbeit aus einer Locomotive tritt, stets die Temperatur besitzt, zu welcher die gleichzeitig beobachtete Spannkraft als Maximum gehört. Daraus folgt, daß  $h$  entweder  $= 0$  ist, wie man es damals annahm, weil dieß mit dem so schon für wahrscheinlich gehaltenen Watt'schen Gesetze übereinstimmte, oder daß  $h$  *negativ* ist. Wäre nämlich  $h$  *positiv*, so müßte die Temperatur des Dampfes bei der Ausströmung, im Vergleiche zu seiner Spannkraft, zu hoch seyn, und das hätte Pambour nicht entgehen können. Ist dagegen der vorherigen Angabe gemäß  $h$  *negativ*, so kann dadurch nicht eine zu niedrige Temperatur entstehen, sondern es muß nur ein Theil des Dampfes tropfbar flüssig werden, um den übrigen Dampf in der gehörigen Temperatur zu erhalten. Dieser Theil braucht aber nicht groß zu seyn, da eine geringe Menge Dampf beim Niederschlagen eine verhältnißmäßig große Wärmemenge frei macht, und das entstandene Wasser wird daher wahrscheinlich mechanisch von dem übrigen Dampfe mit fortgeführt, und konnte bei jenen Versuchen um so

1) *Traité des locomotives II<sup>e</sup> édition* und *Théorie des machines à vapeur II<sup>e</sup> éd.*

eher unbeachtet bleiben, als man, wenn man es bemerkte, glauben konnte, es sey schon aus dem Dampfkessel als Wasser mechanisch mit fortgerissen.

Die bisherigen Folgerungen sind nur aus dem oben aufgestellten Grundsätze ohne irgend eine weitere Voraussetzung abgeleitet. Die für die permanenten Gase erhaltene Gleichung (IIa.) läßt sich indessen durch eine sehr nahe liegende Nebenannahme noch bedeutend fruchtbarer machen. Die Gase zeigen in ihrem Verhalten, besonders in der durch das M. und G. Gesetz ausgesprochenen Beziehung zwischen Volumen, Druck und Temperatur, eine so große Regelmäßigkeit, daß man dadurch zu der Vorstellung geleitet wird, daß die gegenseitige Anziehung der Theilchen, welche im Innern der festen und tropfbar flüssigen Körper wirkt, bei den Gasen schon aufgehoben sey, so daß die Wärme, während sie bei jenen Körpern, um eine Ausdehnung zu bewirken, nicht bloß den äußeren Druck, sondern auch die innere Anziehung überwinden muß, es bei den Gasen nur mit dem äußeren Drucke zu thun habe. Ist dieses der Fall, so kann bei der Ausdehnung eines Gases nur so viel Wärme *latent* werden, wie zu *äußerer* Arbeit verbraucht wird. Ferner ist auch kein Grund vorhanden, anzunehmen, daß ein Gas, wenn es sich bei constanter Temperatur ausgedehnt hat, dann mehr *freie* Wärme enthalte, als vorher. Giebt man auch dieses zu, so erhält man den Satz: *ein permanentes Gas verschluckt, wenn es sich bei constanter Temperatur ausdehnt, nur so viel Wärme, wie zu der äußeren Arbeit, die es dabei leistet, verbraucht wird*; ein Satz, der wahrscheinlich für jedes Gas in eben dem Grade genau ist, in welchem das M. und G. Gesetz auf dasselbe Anwendung findet.

Hieraus folgt dann sogleich, daß

$$(9.) \left(\frac{dQ}{dv}\right) = A \cdot R \frac{a+t}{v}$$

ist, da, wie schon oben erwähnt,  $R \frac{a+t}{v} dv$  die bei der Ausdehnung um  $dv$  geleistete äußere Arbeit darstellt. Dem-

nach kann die in (IIa.) vorkommende Function  $U$  kein  $v$  enthalten, und die Gleichung geht daher über in:

$$(IIb.) \quad dQ = c dt + AR \frac{a+t}{v} dv,$$

worin  $c$  nur eine Function von  $t$  seyn kann, und es ist sogar wahrscheinlich, daß diese Gröfse  $c$ , welche die spezifische Wärme des Gases bei constantem Volumen bedeutet, eine Constante ist.

Um nun diese Gleichung auf besondere Fälle anzuwenden, muß man die aus den Bedingungen jedes einzelnen Falles sich ergebende Beziehung zwischen den Veränderlichen  $Q$ ,  $t$  und  $v$  mit der Gleichung in Verbindung bringen, und sie dadurch integrabel machen. Es sollen hier nur einige einfache Beispiele der Art angeführt werden, welche entweder an sich von Interesse sind, oder es dadurch werden, daß man sie mit anderen schon früher ausgesprochenen Sätzen vergleichen kann.

Man kann zunächst die spezifische Wärme des Gases bei constantem Volumen und die bei constantem Drucke erhalten, wenn man in (IIb.)  $v = \text{const.}$  und  $p = \text{const.}$  setzt. Im ersteren Falle wird  $dv = 0$  und (IIb.) geht über in:

$$(10.) \quad \frac{dQ}{dt} = c.$$

Im letzteren Falle ergibt sich aus der Bedingung  $p = \text{const.}$  mit Hülfe der Gleichung (I.):

$$dv = \frac{R dt}{p}$$

oder:

$$\frac{dv}{v} = \frac{dt}{a+t},$$

und dieses in (IIb.) eingesetzt, giebt, wenn man die spezifische Wärme bei constantem Drucke mit  $c'$  bezeichnet:

$$(10a.) \quad \frac{dQ}{dt} = c' = c + AR.$$

Man sieht also, daß die Differenz der beiden spezifischen Wärmen für jedes Gas eine constante Gröfse  $AR$  ist.

Diese GröÙe bietet aber auch für die verschiedenen Gase eine einfache Beziehung dar. Der vollständige Ausdruck für  $R$  ist  $\frac{p_0 v_0}{a+t_0}$ , wenn  $p_0$ ,  $v_0$  und  $t_0$  irgend drei zusammengehörige Werthe von  $p$ ,  $v$  und  $t$  für eine Gewichtseinheit des betrachteten Gases sind, und daraus folgt, wie schon bei der Aufstellung der Gleichung (I.) erwähnt wurde, daß  $R$  umgekehrt proportional dem specifischen Gewichte des Gases ist, und dasselbe muß daher auch für die Differenz  $c' - c = AR$  gelten, da  $A$  für alle Gase gleich ist.

Will man die specifische Wärme der Gase nicht nach der *Gewichtseinheit*, sondern, wie es gebräuchlicher ist, nach der *Volumeneinheit* rechnen, so braucht man, wenn das Volumen sich auf die Temperatur  $t_0$  und den Druck  $p_0$  bezieht,  $c$  und  $c'$  nur durch  $v_0$  zu dividiren. Seyen diese Quotienten mit  $\gamma$  und  $\gamma'$  bezeichnet, so erhält man:

$$(11.) \quad \gamma' - \gamma = \frac{A \cdot R}{v_0} = A \frac{p_0}{a+t_0}.$$

In dieser letzten GröÙe kommt nichts mehr vor, was von der besonderen Natur des Gases abhängig wäre, und *die Differenz der nach der Volumeneinheit gerechneten specifischen Wärmen ist also für alle Gase gleich*. Diesen Satz hat auch Clapeyron aus der Carnot'schen Theorie abgeleitet, während sich die vorher gefundene Constanz der Differenz  $c' - c$  dort nicht ergibt, sondern der für dieselbe gefundene Ausdruck noch die Form einer Temperaturfunction hat.

Dividirt man die Gleichung (11.) auf beiden Seiten mit  $\gamma$ , so kommt:

$$(12.) \quad k - 1 = \frac{A}{\gamma} \cdot \frac{p_0}{a+t_0},$$

worin  $k$  der Kürze wegen für den Quotienten  $\frac{\gamma'}{\gamma}$  gesetzt ist, welcher mit dem Quotienten  $\frac{c'}{c}$  gleichbedeutend ist, und durch die theoretischen Betrachtungen von Laplace über die Fortpflanzung des Schalles in der Luft eine besondere Wichtigkeit für die Wissenschaft erlangt hat. *Der*

*Ueberschufs dieses Quotienten über die Einheit ist also bei verschiedenen Gasen der specifischen Wärme derselben bei constantem Volumen umgekehrt proportional, wenn die letztere nach der Volumeneinheit gerechnet wird.* Dieser Satz ist in der That von Dulong durch Versuche <sup>1)</sup> so nahe als richtig gefunden worden, dafs er ihn mit Rücksicht auf seine theoretische Wahrscheinlichkeit als streng richtig angenommen, und dann umgekehrt dazu benutzt hat, aus den durch die Beobachtung ermittelten Werthen von  $k$  die specifischen Wärmen der verschiedenen Gase zu berechnen. Dabei mufs jedoch bemerkt werden, dafs der Satz theoretisch nur so weit verbürgt ist, als das M. und G. Gesetz gilt, was nicht bei allen von Dulong angewandten Gasen mit hinlänglicher Genauigkeit stattfindet.

Nimmt man an, dafs die specifische Wärme der Gase bei constantem Volumen  $c$  constant sey, was schon oben als sehr wahrscheinlich bezeichnet wurde, so ergibt sich dasselbe auch für die specifische Wärme, bei constantem Drucke, und folglich *mufs dann auch der Quotient beider specifischen Wärmen  $\frac{c'}{c} = k$  constant seyn.* Dieser Satz, welchen schon Poisson nach Versuchen von Gay-Lussac und Welter als richtig angenommen, und seinen Untersuchungen über die Spannkraft und Wärme der Gase zu Grunde gelegt hat <sup>2)</sup>, stimmt also mit der vorstehenden Theorie sehr gut überein, während er nach der Carnot'schen Theorie bei ihrer bisherigen Behandlung nicht möglich wäre.

Setzt man in der Gleichung (II b.)  $Q = \text{const.}$  so erhält man folgende Gleichung zwischen  $v$  und  $t$ :

$$(13) \quad c dt + A.R \frac{a+t}{v} dv = 0$$

woraus sich, wenn man  $c$  als constant betrachtet, ergibt:

$$v \frac{A.R}{c} \cdot (a+t) = \text{const.}$$

1) *Ann. de chim. et de phys.* *XLI.* und *Pogg. Ann.* *XVI.*

2) *Traité de mécanique II<sup>e</sup> éd. T. II, p. 646.*

oder, da nach Gleichung (10 a.)  $\frac{AR}{c} = \frac{c'}{c} - 1 = k - 1$  ist:

$$v^{k-1} (a + t) = \text{const.}$$

und daraus wird, wenn  $v_0$ ,  $t_0$  und  $p_0$  drei zusammengehörige Werthe von  $v$ ,  $t$  und  $p$  sind:

$$(14.) \quad \frac{a+t}{a+t_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^{k-1}.$$

Führen wir hierin mittelst der Gleichung (I.) erst für  $v$  und dann für  $t$  den Druck  $p$  ein, so kommt:

$$(15.) \quad \left(\frac{a+t}{a+t_0}\right)^k = \left(\frac{p}{p_0}\right)^{k-1}$$

$$(16.) \quad \frac{p}{p_0} = \left(\frac{v_0}{v}\right)^k$$

Dieses sind die Beziehungen, welche zwischen Volumen, Temperatur und Druck stattfinden, wenn ein Gasquantum in einer für Wärme undurchdringlichen Hülle zusammengedrückt wird, oder sich ausdehnt. Diese Gleichungen stimmen ganz mit denen überein, welche von Poisson für denselben Fall entwickelt sind <sup>1)</sup>, was eben darauf beruht, daß auch er  $k$  als constant betrachtet hat.

Setzt man endlich in der Gleichung (II b.)  $t = \text{const.}$  so fällt das erste Glied auf der rechten Seite fort, und es bleibt:

$$(17.) \quad dQ = AR \frac{a+t}{v} dv,$$

woraus folgt:

$$Q = AR (a+t) \log. v + \text{const.}$$

oder wenn man die zu Anfang der Volumenveränderung stattfindenden Werthe von  $v$ ,  $p$ ,  $t$  und  $Q$  mit  $v_0$ ,  $p_0$ ,  $t_0$  und  $Q_0$  bezeichnet:

$$(18.) \quad Q - Q_0 = AR (a+t_0) \log. \frac{v}{v_0}.$$

Hieraus ergibt sich zunächst der auch von Carnot entwickelte Satz: *wenn ein Gas ohne Temperaturveränderung sein Volumen verändert, so stehen die von demselben ent-*

1) *Traité de méc. II, p. 647.*

*wickelten oder verschluckten Wärmemengen in arithmetischer Reihe, während die Volumina eine geometrische Reihe bilden.*

Setzt man ferner in (18.) für  $R$  wieder den vollständigen Ausdruck  $\frac{p_0 v_0}{a + t_0}$ , so kommt:

$$(19.) \quad Q - Q_0 = A p_0 v_0 \log \frac{v}{v_0}.$$

Wendet man nun diese Gleichung auf die verschiedenen Gase in der Weise an, daß man nicht gleiche *Gewichtsmengen* derselben betrachtet, sondern solche Mengen, die zu Anfang das gleiche *Volumen*  $v_0$  einnehmen, so ist sie in allen ihren Theilen von der besonderen Natur des Gases unabhängig, und stimmt mit dem bekannten Satze überein, welchen Dulong, geleitet durch die oben erwähnte einfache Beziehung der Größe  $k - 1$ , aufgestellt hat, *daß alle Gase, wenn man bei gleicher Temperatur und unter gleichem Drucke ein gleiches Volumen von ihnen nimmt, und sie dann um einen gleichen Bruchtheil dieses Volumens zusammendrückt oder ausdehnt, eine gleiche absolute Wärmemenge entwickeln oder verschlucken.* Die Gleichung (19.) ist aber noch viel allgemeiner. Sie sagt außerdem, *daß die Wärmemenge unabhängig ist von der Temperatur, bei welcher die Volumenveränderung geschieht, wenn nur die Quantität des angewandten Gases immer in der Weise bestimmt wird, daß auch bei den verschiedenen Temperaturen die anfänglich stattfindenden Volumina  $v_0$  gleich sind; ferner, daß, wenn der anfängliche Druck in den verschiedenen Fällen verschieden ist, die Wärmemengen diesem proportional sind.*

(Schluß im nächsten Heft.)