4. Ueber Zustandsgleichungen und Energiegleichungen; von O. Wiedeburg.

Seitdem einmal der Energiebegriff als der allgemeinste, auf allen Gebieten der Physik anwendbare aufgefunden worden ist, benutzt man als Ausgangspunkt theoretischer Herleitungen mit Vorliebe Gleichungen, die sich auf Energiegrößen beziehen, wie sie in den beiden „Hauptsätzen“ der Thermodynamik und ihrer Erweiterung, der Energetik, ihren allgemeinen Ausdruck finden. Und doch zeigt es sich andererseits in so manchen Fällen vortheilhafter, zur Darstellung der Erscheinungen Gleichungen anderer Art als Grundlage zu wählen, die keineswegs Gleichungen zwischen Energiegrößen sind, denen gegenüber die allgemeinen Energiegleichungen nur die Rolle von principiell gültigen Relationen spielen, die bei jedem Ansatz erfüllt sein müssen. Es lohnt sich wohl, das gegenseitige Verhältniss solcher verschiedenen Ausgangspunkte theoretischer Herleitungen näher ins Auge zu fassen und klarzustellen.

In meinen Arbeiten über nicht-umkehrbare Vorgänge und den sich daran anschliessenden¹⁾ habe ich eine bestimmte Kategorie von Gleichungen in den Vordergrund gestellt, die nicht selbst Energiegleichungen sind, aber doch zum Energiebegriff von Haus aus in naher Beziehung stehen, als nach bestimmtem Schema gebaute Gleichungen zwischen den „*Factoren*“ der verschiedenen Energiearten. Für diese, im allgemeinsten Falle sich auf nicht-umkehrbare Vorgänge beziehenden Gleichungen habe ich die Bezeichnung als „*Zustandsgleichungen*“ des betreffenden Körpers angewendet.

Diese Zustandsgleichungen also stellen die Grundlage der Rechnung dar, ihnen gegenüber erscheinen die Energiegleichungen nur als eine eigenartige Ausdrucksform für dieselben Erscheinungen. Dieses, den vielfach üblichen Gedanken-

1) O. Wiedeburg, Wied. Ann. **61**. p. 705. 1897; **62**. p. 652. 1897; **63**. p. 154. 1897; **64**. p. 519. 1898; Zeitschr. f. physik. Chem. **29**. p. 27. 1899.

gang gewissermaassen umkehrende Verfahren möchte ich gerade mit Rücksicht hierauf im Folgenden noch näher erläutern, um dann einige weitere Bemerkungen über die Formulirung der Erscheinungen in Zustandsgleichungen und Energiegleichungen anzuknüpfen.

Energiecoefficienten und Factoren der Zustandsgleichungen.

Da der Unterschied zwischen der jetzt üblichen Behandlungsweise und der von mir neu vorgeschlagenen überall da besonders hervortritt, wo *thermische* Vorgänge mitspielen, so wollen wir das zur Erläuterung dienende Beispiel derart wählen, dass auch thermische Zustandsänderungen mit in Betracht kommen: In meiner letzten, speciell die thermischen Begriffe behandelnden Arbeit wurde ein Metalldraht betrachtet, der infolge Aenderung seiner Temperatur ϑ und seiner Spannung P Aenderungen seiner Länge l erfährt.

In der thermodynamischen Schlussweise, wie sie von Clausius, Kirchhoff etc. durchgeführt ist, geht man davon aus, dass sich bei solchen gleichzeitigen Aenderungen der unabhängigen Variablen P und ϑ die „dazu nöthige“ Zufuhr an Wärme (thermischer Energie) Q und mechanischer Arbeit A darstellen lasse in der Form:

$$(1) \quad \delta Q = X dP + Y d\vartheta, \quad \delta A = M dP + N d\vartheta,$$

wo die als Functionen von P und ϑ anzusehenden Energiecoefficienten X , Y , M , N ihrer speciellen Bedeutung nach leicht charakterisirt werden können.¹⁾

Die beiden Hauptsätze besagen nun in unserem Falle, dass sowohl die Summe $\delta Q + \delta A$ als auch der Quotient $\delta Q / \vartheta$, wenn ϑ die „absolute“ Temperatur, vollständige Differentiale von Zustandsfunctionen sein müssen, nämlich der Energie E bez. Entropie S des Drahtes:

$$(2) \quad \delta Q + \delta A = dE,$$

$$(3) \quad \frac{\delta Q}{\vartheta} = dS,$$

1) Zeichen δ benutzt zur Unterscheidung der „Diminutive“ von Differentialen (vgl. Zeitschr. f. physik. Chem. 29. p. 35. 1899).

und daraus ergeben sich sofort zwei Beziehungen zwischen den Differentialquotienten jener vier Energiecoefficienten nach P und ϑ , nämlich

$$(4) \quad \frac{\partial X}{\partial \vartheta} - \frac{\partial Y}{\partial P} = \frac{\partial N}{\partial P} - \frac{\partial M}{\partial \vartheta}$$

und

$$(5) \quad \frac{\partial X}{\partial \vartheta} - \frac{\partial Y}{\partial P} = \frac{X}{\vartheta} \text{ oder auch } \frac{\partial Y}{\partial P} = \vartheta \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\frac{X}{\vartheta} \right).$$

Nun könnte man zu den beiden Grundgleichungen (2) und (3) eine speciell zu (3) ganz analoge hinzufügen, die sich auf die mechanische Arbeit bezieht:

$$(6) \quad \frac{\delta A}{P} = dl,$$

wo auch l gerade wie S eine Function der Variabeln P und ϑ ; aus ihr würde sich, zu (5) analog, ergeben:

$$(7) \quad \frac{\partial N}{\partial P} - \frac{\partial M}{\partial \vartheta} = \frac{N}{P} \text{ oder auch } \frac{\partial M}{\partial \vartheta} = P \frac{\partial}{\partial P} \left(\frac{N}{P} \right),$$

wonach man statt Gleichung (4) auch schreiben könnte:

$$(8) \quad \frac{X}{\vartheta} = \frac{N}{P}.$$

Führt man die nähere Bedeutung der Grössen M und N , die sich aus der Darstellung

$$\delta A = P dl = P \frac{\partial l}{\partial P} dP + P \frac{\partial l}{\partial \vartheta} d\vartheta$$

ergiebt, in Gleichung (7) ein, so reducirt sich diese auf die als „selbstverständlich“ angesehene Gleichung

$$(9) \quad \frac{\partial^2 l}{\partial \vartheta \partial P} = \frac{\partial^2 l}{\partial P \partial \vartheta}.$$

Also unser Ansatz (6), wonach $\delta A/P$ ein vollständiges Differential, liefert nur ein selbstverständliches Resultat, weil wir nämlich gewöhnt sind, wenn wir den Zustand unseres Drahtes beschreiben wollen, die direct anschauliche Grösse l als Function von P und ϑ mit zu benutzen.

Können wir nicht den zu (6) ganz analogen Ansatz (3) und das, was sich daraus ergibt, nämlich Gleichung (5), unter demselben Gesichtspunkte betrachten? Wird es sich nicht empfehlen, in der Wärmelehre von Haus aus eine Grösse S mit zu benutzen, die mit der Temperatur ϑ den augenblicklichen thermischen Zustand des Drahtes gerade so gut be-

schreibt, wie l und P zusammen den elastischen, die von ϑ und P gerade so gut abhängt wie die Drahtlänge l ?

Anschaulich wird uns eine solche thermische Grösse S sofort, wenn wir die alte Vorstellung vom „Wärmestoff“ in abgeklärter Form wieder aufnehmen, wenn wir dem Körper eine „thermische Ladung“ S zuschreiben, wie wir ohne Bedenken von einer „elektrischen Ladung“ zu sprechen pflegen. In meiner letzten Arbeit habe ich diese Fragen zusammenfassend näher behandelt und ich möchte darauf verweisen. Hier kommt für uns in Betracht die Grundlage, die wir bei solcher Anschauungsweise für unsere Darstellung der zu behandelnden Vorgänge ohne weiteres gewinnen in den beiden „Zustandsgleichungen“, die lediglich die Abhängigkeit des l und S von P und ϑ constatiren. Dabei ist der Draht als ein „eindeutiges System“ vorausgesetzt, das nämlich nur *umkehrbarer* Zustandsänderungen fähig ist. Da wir nur zwei Zustandsseiten nebeneinander betrachten, so bestimmen zwei Variable den Zustand vollständig, insofern die beiden anderen noch mit benutzten ihren eigenen Werthen nach stets durch die jeweiligen Werthe jener beiden mit bestimmt sind.

Schreiben wir also die beiden Zustandsgleichungen in der Form:

$$(10) \quad \begin{cases} dS = \sigma d\vartheta + \varepsilon dP, \\ dl = \lambda dP + \eta d\vartheta, \end{cases}$$

wo die Factoren σ , ε , λ , η als Functionen von P und ϑ anzusehen sind¹⁾, so sind uns die folgenden beiden Relationen zwischen den Differentialquotienten dieser Factoren als selbstverständlich gegeben:

$$(11) \quad \frac{\partial \sigma}{\partial P} = \frac{\partial \varepsilon}{\partial \vartheta} \quad \text{und} \quad \frac{\partial \lambda}{\partial \vartheta} = \frac{\partial \eta}{\partial P} \quad . \quad ^2)$$

1) Ganz entsprechend ist der Ansatz, den G. Lippmann seiner Zeit machte für das Zusammenwirken von *elektrischen* und andersartigen Vorgängen auf Grund des Satzes von der Erhaltung der Elektrizitätsmengen (Compt. rend. 92. p. 1049 u. 1149. 1881; Ann. de Chim. et de Phys. (5) 24. p. 145. 1881).

2) Die zweite der Gleichungen (11), identisch mit (9), stellt die Beziehung dar zwischen der Aenderung des thermischen Ausdehnungscoefficienten mit der Spannung und der Aenderung des Elasticitätscoefficienten mit der Temperatur, die von G. Dahlander geprüft worden ist (Pogg. Ann. 145. p. 147. 1872).

Um nun aus diesem Ansatz mit der Erfahrung übereinstimmende Schlüsse zu ziehen, ist es nothwendig und hinreichend, dass wir zwischen den vier *Factoren* noch eine einzige Beziehung als vorhanden ansehen, nämlich die Beziehung

$$(12) \quad \eta = \varepsilon,$$

die die beiden voneinander sonst ganz unabhängigen Zustandsgleichungen miteinander verknüpft, die gegenseitige Beeinflussung der beiden Zustandsseiten näher formulirt, die Wechselwirkung der verschiedenen „Naturkräfte“ enger gestaltet.

Aus dieser Relation ergibt sich sofort als Folgerung, dass

$$(13) \quad \vartheta dS + Pdl = dE$$

ist, d. h. vollständiges Differential einer Function E von P und ϑ , wir werden dazu geführt, den den verschiedenen Zustandsseiten gemeinsamen Begriff der *Energiegrössen* einzuführen, indem wir

$$(14) \quad \vartheta dS = \mathfrak{d}Q \quad \text{und} \quad Pdl = \mathfrak{d}A$$

als solche bezeichnen, wir gewinnen die beiden Hauptsätze der Thermodynamik.

Um zu diesen beiden Hauptsätzen zu gelangen, hatten wir also nur eine Annahme nöthig (Gleichung 12), nachdem wir einmal die zu behandelnden Vorgänge unter Mithülfe der in Anlehnung an die alte Vorstellung veranschaulichten Grösse S formulirt hatten.

Diejenigen Grössen, durch die wir von *unserem* Standpunkt aus den behandelten Körper charakterisiren, seiner speciellen Natur nach von anderen unterscheiden, sind die vier *Factoren* σ , λ , ε , η der beiden Zustandsgleichungen (10); zwischen diesen bez. ihren Differentialquotienten bestehen die drei Relationen (11) und (12); vom *thermodynamischen* Standpunkte aus spielen die vier *Energiecoefficienten* X , Y , M , N die Rolle der charakteristischen Grössen, deren Zusammenhang durch die drei Relationen (4) [bez. (8)], (5) und (7) geregelt wird. Um die eine Gruppe von Relationen aus der anderen herzuleiten, braucht man nur die Beziehungen:

$$(15) \quad \begin{cases} X = \varepsilon \cdot \vartheta, & Y = \sigma \cdot \vartheta, \\ M = \lambda \cdot P, & N = \eta \cdot P \end{cases}$$

zu beachten.

(Eine Differentialgleichung höherer, nämlich 2. Ordnung, lässt sich noch ohne weiteres hinschreiben:

$$(16) \quad \frac{\partial^2 \sigma}{\partial P^2} = \frac{\partial^2 \lambda}{\partial \vartheta^2},$$

und dementsprechend bei Benutzung der Energiecoefficienten:

$$(17) \quad \frac{1}{\vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial P^2} = \frac{1}{P} \frac{\partial^2 M}{\partial \vartheta^2}.)$$

Können wir annehmen, dass die Factoren unserer Zustandsgleichungen *Constanten* seien, so verlieren die beiden Differentialrelationen (11) ihre Bedeutung für uns, es ist das Verhalten des in *zweifacher* Hinsicht (thermischer und elastischer) seinen Zustand ändernden Körpers quantitativ völlig bestimmt durch die *drei* voneinander unabhängigen Constanten σ , λ , ε , von denen σ auf die rein thermische, λ auf die rein elastische Seite der Zustandsänderung, ε auf die Wechselwirkung zwischen beiden sich bezieht.

Aufgabe des Experimentes ist es jedenfalls, diese Grundgrößen für die verschiedenen Körper zahlenmässig zu ermitteln, um dann durch Vergleich zwischen ihnen Gesetze für ihre Abhängigkeit von der Natur des Körpers aufzufinden. Solche Gesetzmässigkeiten darf man nicht immer gerade bei den am leichtesten und directesten zu messenden Grössen erwarten, sondern viel eher bei solchen, die zu einer möglichst einfachen und systematischen Formulirung der Grunderscheinungen dienen, wie wir sie in unseren Zustandsgleichungen aufzustellen suchten. Warburg¹⁾ hat einmal darauf hingewiesen, dass man, um Beziehungen zwischen der chemischen Constitution und den physikalischen Eigenschaften bei tropfbaren Flüssigkeiten zu constatiren, sich nicht auf die Vergleichung der specifischen Wärme bei constantem Druck, der thermischen Ausdehnung und der isothermischen Compressibilität für die verschiedenen Flüssigkeiten beschränken solle, sondern auch die specifische Wärme bei constantem Volumen C_v und den Ausdruck

$$\vartheta \left(\frac{\partial p}{\partial \vartheta} \right)_v - p$$

1) E. Warburg, Arch. des scienc. phys. et nat. (3) 28. p. 338. 1892; Beibl. 17. p. 1031. 1893.

in Betracht ziehen müsse, die als partielle Differentialquotienten der Gesamtenergie nach ϑ bei constantem v bez. nach v bei constantem ϑ vielleicht in einfacherer Beziehung zur chemischen Constitution ständen als die oben genannten directer messbaren Grössen. Von unserem Standpunkte aus werden wir an Stelle dieser Energiecoefficienten noch mehr die Factoren unserer Grundgleichungen in den Mittelpunkt stellen. Als erstrebenswerthes Ziel muss es uns dabei immer vor-schweben, diese Grundgleichungen so zu formuliren, dass ihre Factoren wirklich als *Körperconstanten* anzusehen sind, namentlich also auch unabhängig vom jeweiligen Aggregatzustand. Wie man dazu *vielleicht* gelangen könne durch die — zunächst rein formale — Einführung zweier besonderer Zustandsseiten (Cohäsion, Constitution), die durch die Veränderlichkeit der ihnen entsprechenden Zustandsvariablen den Wechsel der Aggregatzustände darstellen sollen, das habe ich früher dargelegt.¹⁾

Das Princip der virtuellen Zustandsänderungen.

Kehren wir zurück zum Hauptpunkt unserer Erörterungen, dem gegenseitigen Verhältniss von Zustandsgleichungen und Energiegleichungen. Wenn wir den ersteren, die den einfachsten Ausdruck der zu behandelnden Vorgänge darstellen (sobald wir für die Wärme von Haus aus den anschaulichen Begriff der thermischen Ladung mitbenutzen), die *eine* durch Gleichung (12) gegebene Beziehung hinzufügen, so genügt dies, wie wir sahen, um die in der üblichen Thermodynamik als *Grundlage* benutzte Energiegleichung aus *unseren* Grundlagen herzuleiten.

Was nun den physikalischen Inhalt dieser Beziehung

$$(12) \quad \eta = \varepsilon$$

betrifft, so besagt sie, dass die durch die beiden partiellen Differentialquotienten

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_{\vartheta} = \varepsilon \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial l}{\partial \vartheta} \right)_P = \eta$$

1) O. Wiedeburg, Wied. Ann. **64**, p. 541. 1898.

dargestellte Wechselwirkung der beiden verschiedenen Zustandsseiten nicht eine zweifach verschiedene sei, sondern eine einfach bestimmte:

$$(18) \quad \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_\vartheta = \left(\frac{\partial l}{\partial \vartheta} \right)_P.$$

Rein mathematisch gesprochen ist das, was zu unseren allgemeinen Zustandsgleichungen als wesentliches Merkmal der behandelten Zustandsänderungen hinzutritt, nichts Anderes als die *Bedingung der Integrabilität* der Productensumme $\vartheta dS + P dl$; der erste Hauptsatz, das Energieprincip, in seiner den zweiten Hauptsatz mitenthaltenden Form:

$$(13) \quad \vartheta dS + P dl = dE$$

ist seinerseits der *directe Ausdruck dieser Integrabilität*.

Je nach der Wahl der unabhängigen Variablen kann man ja die Relation (18) auf verschiedene Form bringen: die vier thermodynamischen Relationen Maxwell's:

$$(19) \quad \begin{cases} \left(\frac{\partial S}{\partial P} \right)_\vartheta = \left(\frac{\partial l}{\partial \vartheta} \right)_P, & \left(\frac{\partial S}{\partial l} \right)_\vartheta = - \left(\frac{\partial P}{\partial \vartheta} \right)_l, \\ \left(\frac{\partial l}{\partial S} \right)_P = - \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial P} \right)_S, & \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial l} \right)_S = \left(\frac{\partial P}{\partial S} \right)_l \end{cases}$$

besagen im Grunde alle dasselbe, unterscheiden sich nur durch die physikalische Deutung, deren sie fähig sind, und die durch Einführung anderer partieller Differentialquotienten an Stelle der direct vorkommenden ja noch mannichfach abgeändert werden kann.

Es lassen sich nun diese verschiedenen Relationen (19) zusammenfassen in eine einzige Formel, von der ich glaube, dass sie in der Allgemeinheit, in der wir sie aufstellen wollen, noch nicht gegeben worden ist:

Die Energiegleichung (13) gilt für jede mögliche Zustandsänderung des betrachteten Körpers; kennzeichnen wir also zwei verschiedene, voneinander unabhängige, mögliche Zustandsänderungen durch Verwendung des Variationszeichens δ mit verschiedenem Index, so bestehen nebeneinander die Gleichungen:

$$(20) \quad \begin{cases} \vartheta \delta_1 S + P \delta_1 l = \delta_1 E, \\ \vartheta \delta_2 S + P \delta_2 l = \delta_2 E; \end{cases}$$

wir variiren nun die erste Gleichung in der Weise, wie es durch das Zeichen δ_2 , und umgekehrt die zweite in der Weise, wie es durch δ_1 angedeutet ist, und erhalten:

$$(21) \quad \begin{cases} \delta_2 \vartheta \delta_1 S + \vartheta \delta_2 \delta_1 S + \delta_2 P \delta_1 l + P \delta_2 \delta_1 l = \delta_2 \delta_1 E, \\ \delta_1 \vartheta \delta_2 S + \vartheta \delta_1 \delta_2 S + \delta_1 P \delta_2 l + P \delta_1 \delta_2 l = \delta_1 \delta_2 E; \end{cases}$$

bei der vorausgesetzten gegenseitigen Unabhängigkeit der beiden Variationen liefert Subtraction dieser beiden Gleichungen:

$$(22) \quad \delta_2 \vartheta \delta_1 S + \delta_2 P \delta_1 l = \delta_1 \vartheta \delta_2 S + \delta_1 P \delta_2 l.$$

Aus dieser allgemeinen Formel ergeben sich sofort die verschiedenen Gleichungen (19), wenn man jedesmal die Variation δ_1 einer der vier Grössen und die Variation δ_2 einer anderen, der anderen Zustandsseite angehörigen, gleich Null setzt.

Wir wollen Formel (22) noch allgemeiner schreiben, nämlich bezogen auf einen Körper, an dem wir die gleichzeitigen, umkehrbaren Aenderungen irgend zweier *beliebiger* Zustandsseiten verfolgen, die wir durch ihre Intensitätsgrössen J bez. J' und ihre Quantitätsgrössen M bez. M' kennzeichnen wollen, sodass also die Energiegleichung hier lautet:

$$(23) \quad J dM + J' dM' = dE;$$

es ergibt sich, Gleichung (22) entsprechend:

$$(24) \quad \delta_1 J \cdot \delta_2 M + \delta_1 J' \cdot \delta_2 M' = \delta_2 J \cdot \delta_1 M + \delta_2 J' \cdot \delta_1 M'.$$

Die allgemeine Bedeutung dieser Formel rechtfertigt es wohl, wenn wir ihr eine besondere Bezeichnung beilegen, sie etwa nach bekannten Analogien benennen als das *Princip der virtuellen Zustandsänderungen*.

Es ist Formel (24) zugleich der allgemeine Ausdruck des von Ostwald¹⁾ aufgestellten und verwendeten „Princips der virtuellen Energien“, schliesst auch die von Peddie²⁾ als „Verallgemeinerung des zweiten Hauptsatzes“ aufgestellte Formel und ein von Le Chatelier³⁾ gegebenes „Gesetz für das Gleichgewicht bei physikalischen, chemischen und mechanischen Erscheinungen“ in sich.

1) W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. 10. p. 363. 1892.

2) W. Peddie, Proc. Roy. Soc. Edinb. 19. p. 253. 1892; Zeitschr. physik. Chem. 13. p. 128. 1894.

3) H. Le Chatelier, Zeitschr. f. physik. Chem. 1. p. 565. 1887.

Ein Beispiel der leichten Anwendbarkeit unserer Formel sei hier gegeben. Wir betrachten ein System aus zwei Mengen desselben Körpers in verschiedenen Aggregatzuständen; hier kann unter Aufwand von thermischer und mechanischer Energie in zweierlei ganz verschiedener Weise der Zustand umkehrbar geändert werden:

1. Es wird Uebergang einer Menge dn des Stoffes aus der einen Phase in die andere bewirkt bei constanter Temperatur ϑ ($= J$) und constantem Druck p ($= -J'$) unter Aenderung des Volumens V und der thermischen Ladung (Entropie) S :

$$\delta_1 J = 0, \quad \delta_1 J' = 0, \quad \delta_1 M = \frac{\partial S}{\partial n} dn, \quad \delta_1 M' = \frac{\partial V}{\partial n} dn;$$

2. Es wird ohne Stoffübergang durch gleichzeitige Aenderung von ϑ und p ein neues Gleichgewicht hergestellt:

$$\delta_2 J = d\vartheta, \quad \delta_2 J' = -dp;$$

unser Princip liefert sofort:

$$0 = d\vartheta \frac{\partial S}{\partial n} dn - dp \frac{\partial V}{\partial n} dn,$$

eine Gleichung, die durch Einführung der thatsächlich kalorimetrisch gemessenen thermischen Energiezufuhr

$$Q_n = \vartheta \frac{\partial S}{\partial n}$$

in die bekannte Clapeyron-Clausius'sche Beziehung übergeht.

Wie dies Beispiel schon zeigt, bietet unser so allgemein gültiges Princip ein bequemes und dabei correct formulirtes Schema dar, dessen Anwendung die sonst meist unter Behandlung passend construirter *Kreisprocesse* durchgeführten Rechnungen wesentlich abzukürzen gestattet.

Man kann auch Gleichung (24) selbst herleiten aus der Anwendung der in ihrer allgemeinsten Form (23) aufgestellten Energiegleichung auf einen im Unendlichkleinen durchgeführten Kreisprocess. Benutzen wir zur graphischen Darstellung der zweiseitigen Veränderlichkeit im Zustand des Körpers sowohl die J, M - als auch die J', M' -Coordinatenebene, so ergibt sich ja, abgesehen von einem Minuszeichen, dass die in beiden Ebenen bei einem solchen Kreisprocess von der Bahn des

darstellenden Punktes umschlossenen Flächen an Inhalt einander gleich sein müssen:

$$\int_{\mathfrak{P}} J dM = - \int_{\mathfrak{P}'} J' dM'.$$

Nun sei diese Bahn in der J, M -Ebene — und ganz entsprechend in der J', M' -Ebene — ein Parallelogramm, dessen Seiten die Projectionen $\delta_1 M$, $\delta_1 J$ und $\delta_2 M$, $\delta_2 J$ be sitzen; dann ist dessen Inhalt bekanntlich

$$\delta_1 J \delta_2 M - \delta_2 J \delta_1 M,$$

und man hat also die Beziehung:

$$(24a) \quad \delta_1 J \delta_2 M - \delta_2 J \delta_1 M = -(\delta_1 J' \delta_2 M' - \delta_2 J' \delta_1 M')$$

in Uebereinstimmung mit (24). Wir können, worauf ich schon einmal hinwies, die Wechselwirkung der beiden Zustandsseiten auch formuliren als eine *Abbildung* der beiden Coordinatenebenen aufeinander *derart*, dass einander entsprechende geschlossene Curven in beiden gleichen Flächeninhalt haben.

So findet denn jenes für die Wechselwirkung zweier Zustandsseiten charakteristische Merkmal, dem wir ursprünglich durch das Gleichsetzen zweier Factoren der Zustandsgleichungen Ausdruck verliehen, noch mannichfach verschiedene Darstellung: im Energieprincip, im Princip der virtuellen Zustandsänderungen, in dessen geometrisch-anschaulicher Deutung.

Ein allgemeiner Satz

über den Sinn der „Gegenwirkung“ eines stabilen Systems.

Mit dieser quantitativ festgelegten Gesetzmässigkeit hinsichtlich der Wechselwirkung steht nun in naher Beziehung ein nur qualitativ zu formulirender allgemeiner Satz über das Verhalten eines im stabilen Gleichgewicht befindlichen, nur umkehrbare Zustandsänderungen erfahrenden Systems. Er ist mit *allgemeiner* Gültigkeit von Ostwald, Braun, Gouy in verschiedener Form ausgesprochen worden, von anderer Seite mehrfach für *specielle* Gebiete.

Um diesen Satz im Anschluss an unsere bisherigen Betrachtungen zu formuliren, wollen wir ausgehen von dem System der Zustandsgleichungen, wie wir es aufzustellen haben in dem allgemeinen Fall, wo zwei beliebige Zustandsseiten

mit den Variablen J , M und J' , M' aufeinander wirken, sodass zwischen diesen vier Grössen zwei Gleichungen bestehen, die wir als Differentialgleichungen schreiben so, wie es in meinen früheren Arbeiten geschehen:

$$(25) \quad \begin{cases} c dJ = dM - c r dM', \\ c' dJ' = dM' - c' r dM; \end{cases}$$

durch Umformung ergeben sich daraus die Gleichungen:

$$(25a) \quad \begin{cases} (1 - c c' r^2) dM = c dJ + c c' r dJ', \\ (1 - c c' r^2) dM' = c' dJ + c c' r dJ, \end{cases}$$

die Verallgemeinerung der in unserem obigen Beispiel gültigen Gleichungen (10).

Die für den betrachteten Körper charakteristischen Grössen c , c' , r , die im allgemeinen als selbst variabel gelten mögen, sind, wie man sieht, schon derart eingeführt, dass diese Zustandsgleichungen der allgemeinen Wechselwirkungsbedingung [im obigen speciellen Fall Gleichung (12)] genügen.

Hinsichtlich dieser Grössen c , c' , r wollen wir nun für das folgende eine Annahme benutzen, die wohl als selbstverständlich gelten darf; wir wollen nämlich annehmen, dass wir für jede beliebige Zustandsseite die sie kennzeichnenden Variablen J und M immer so wählen können, dass J gleichzeitig mit M wächst und abnimmt, gleichgültig, welche von den Variablen der *fremden* Zustandsseiten wir dabei constant setzen, d. h. es soll

$$\left(\frac{\partial J}{\partial M} \right)_{M'} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial J}{\partial M} \right)_{J'}$$

als positiv angesehen werden, ebenso entsprechend

$$\left(\frac{\partial J'}{\partial M'} \right)_M \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial J'}{\partial M'} \right)_{J'}.$$

Man braucht sich nur einige Beispiele zu vergegenwärtigen, um das Zutreffende dieser Annahme zu erkennen: wir setzen die Temperatur anwachsend durch Wärmezufuhr (in unserer Auffassung Vermehrung der thermischen Ladung), die Länge eines Drahtes anwachsend mit seiner Spannung, setzen die Dielektricitätsconstante, die Magnetisirungsconstante positiv — Grössen, die nach unserer Darstellungsweise als Differentialquotienten einer Quantitäts- nach der zugehörigen Intensitäts-

grösse erscheinen. Auch für das Verhältniss zwischen Druck und Volumen gilt dies, sobald wir hier nur consequent $-p$ als Intensität betrachten.

Danach haben wir also von den Factoren unserer Zustandsgleichung c und c' als positiv anzusehen und ebenso den Ausdruck $1 - c c' r^2$. Für den Wechselwirkungsfactor r ergibt sich daraus eine obere Grenze:

$$r^2 < \frac{1}{c c'}. \quad 1)$$

Beachten wir das, so kommen wir nun zu folgenden Schlüssen über das gegenseitige Verhältniss von Differentialquotienten, die sich nicht wie die obigen auf nur *eine* Zustandsseite, sondern auf die Wechselwirkung zwischen zwei solchen beziehen.

Wir berechnen:

$$(26) \quad \begin{cases} \left(\frac{\partial M'}{\partial M} \right)_{J'} = c' r, & \left(\frac{\partial M}{\partial M'} \right)_J = c r, \\ \left(\frac{\partial J'}{\partial M} \right)_{M'} = -r, & \left(\frac{\partial M}{\partial J'} \right)_J = \frac{c c' r}{1 - c c' r^2}, \end{cases}$$

und finden also, dass die beiden Grössen

$$(27) \quad \begin{cases} \left(\frac{\partial M'}{\partial M} \right)_{J'} \text{ und } \left(\frac{\partial M}{\partial M'} \right)_J \text{ gleiches Vorzeichen, dagegen} \\ \left(\frac{\partial J'}{\partial M} \right)_{M'} \text{ und } \left(\frac{\partial M}{\partial J'} \right)_J \text{ entgegengesetztes Vorzeichen haben.} \end{cases}$$

Durch diese qualitativen Beziehungen ist nun jener allgemeine Satz analytisch formulirt, um dessen begrifflich-an-schauliche Aussprache man sich, wie erwähnt, verschiedentlich bemüht hat.

Am nächsten schliesst sich unserer Herleitung an die von Gouy²⁾ gegebene Darstellungsweise. Gouy betrachtet ein im

1) Da also $1 - c c' r^2 < 1$, so folgt:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial J} \right)_{J'} > \left(\frac{\partial M}{\partial J} \right)_{M'},$$

d. h. z. B. die isothermische Compressibilität grösser als die adiabatische, die isothermisch gemessene Dielektricitätsconstante grösser als die adiabatisch gemessene, die thermische Capacität bei constantem Druck grösser als die bei constantem Volumen, etc. (allgemein formulirt von Cl. Maxwell, Theory of heat p. 131.

2) Gouy, Compt. rend. 108. p. 341. 1889; auch Journ. de Phys. (2) 8. p. 501. 1889.

stabilen Gleichgewichte befindliches System, auf das von aussen ein bestimmter *Einfluss* ausgeübt wird (action de l'opérateur), der in einer Aenderung des Volumens oder der Form, in einer Zuführung von Elektrizität oder Wärme, d. h. nach unserer Ausdrucksweise: in der Aenderung einer bestimmten *Quantitätsgrösse* M des Systems besteht. Die *Wirkungen* (effets) dieses Einflusses sind nun zweierlei Art, entweder *unbeständige*, wie Aenderungen der Temperatur, des Druckes, des elektrischen Potentials, d. h. allgemein einer fremden *Intensitätsgrösse* J' , oder *beständige*, zu denen er Aenderungen der Form, des Volumens, der chemischen Zusammensetzung etc. rechnet, d. h. Aenderungen einer fremden *Quantitätsgrösse* M' .

Es ist diese Unterscheidung und Bezeichnung durchaus zutreffend, denn Aenderungen der Intensitäten können, da die gleichen Grössen der Umgebung als constant vorausgesetzt werden, nicht bestehen bleiben, sondern werden wieder zu verschwinden streben, was für Aenderungen der Quantitätsgrössen *nicht* gilt. Aus seinen unter Anwendung des Begriffs der „nutzbaren“ Energie durchgeführten Betrachtungen erschliesst nun Gouy folgenden Satz:

„Die unbeständigen Wirkungen widersetzen sich dem Einflusse des Experimentators, die beständigen Wirkungen begünstigen ihn.“

Wir können darin eine directe Aussprache unserer obigen Beziehungen sehen; denn denken wir uns die Wirkungen des äusseren Einflusses ∂M , d. h. die Aenderungen $\partial J'$ und $\partial M'$, selbst als Ursache von „Gegenwirkungen“ des Systems. von Rückwirkungen desselben auf die primär geänderte Grösse M , so besagen unsere Relationen: Die Rückwirkung ∂M hat das *entgegengesetzte* Vorzeichen wie der ursprüngliche Einfluss ∂M , wenn sie durch dessen „unbeständige“ Wirkung $\partial J'$, dagegen das *gleiche* Vorzeichen, wenn sie durch die „beständige“ Wirkung $\partial M'$ veranlasst ist — das ist genau der Inhalt des Gouy'schen Satzes.

Einige der bekanntesten Beispiele seien hier angeführt: Durch adiabatische Volumverminderung erwärmt sich ein Gas, d. h. $(\partial \vartheta / \partial v)_s < 0$, also muss gelten $(\partial v / \partial \vartheta)_p > 0$, d. h. das Gas dehnt sich bei isobarischer Temperatursteigerung aus. Andererseits: Die durch Steigerung der Concentration (M)

einer gesättigten Lösung bedingten Volumenänderungen (dM') sind immer derart, dass sie selbst ihrerseits eine verstärkte Auflösung bedingen würden; das Gleiche gilt für den begleitenden Wärmeaustausch mit der Umgebung (die Aenderung der thermischen Ladung δ).

Die Herleitung unserer beiden Beziehungen (27) beruht wesentlich auf jener *einen* allgemeinen Reciprocitätsbedingung, die die beiden Zustandsgleichungen miteinander in Verbindung setzt und in der Einführung des beiden Gleichungen gemeinsamen Factors r ihren directen Ausdruck findet. Die bloss qualitative Folgerung aus jener quantitativen Festsetzung ist also auch schon in jeder *einzelnen* der beiden Beziehungen (27) enthalten, es lässt sich die andere dann mit Berücksichtigung unserer als selbstverständlich bezeichneten Annahmen über die Factoren c und c' ohne weiteres herleiten. Dem entsprechend kommt in der Form, in der Ostwald¹⁾ und Braun²⁾ den allgemeinen Satz ausgesprochen haben, auch nur *eine* unserer Beziehungen (27), nämlich die zweite, zur unmittelbaren Wiedergabe: $\partial J' / \partial M_M$ und $\partial M / \partial J_J$ haben entgegengesetztes Vorzeichen.

Ostwald's Formulirung¹⁾ lautet:

„Die correlative Begleiterscheinung bei einer zwangsweisen Veränderung eines Systems wirkt diesem Zwange entgegen.“

Dabei muss man also, wenn als das primäre, der Zwang, die Aenderung einer *Quantitätsgrösse* bezeichnet wird, unter der correlativen Begleiterscheinung die Aenderung einer fremden *Intensität* verstehen — und umgekehrt.

Braun stellt den Satz in folgender Fassung auf:

„Der Uebergang eines Systems in einen neuen Gleichgewichtszustand ist immer derart, dass diejenige willkürlich hervorgebrachte Aenderung der einen Variabeln, welche den Uebergang veranlasst, bei dem Uebergange von selber ihrem absoluten Betrage nach abnimmt. Ein stetig stabil veränderliches System ist also gleichzeitig ein sich selbst beruhigendes.“

Wenn es sich darum handelt, durch Beispiele, wie sie

1) W. Ostwald, Lehrbuch d. allg. Chemie 2. p. 735. 1887.

2) F. Braun, Zeitschr. f. physik. Chem. 1. p. 269. 1887; Wied. Ann. 33. p. 337. 1888.

namentlich Braun in grösserer Zahl giebt, diese Sätze zu belegen und zu erläutern, so wird vielfach stillschweigend von unseren „selbstverständlichen“ Voraussetzungen über die Grössen c Gebrauch gemacht, und der *specielle* Ausdruck des Satzes erscheint dann vielfach in einer Form, die sich direct als eine Anwendung unserer *ersten* Beziehung (27) erweist: $\partial M' / \partial M_J$ und $\partial M / \partial M'_J$ haben gleiches Vorzeichen.

Schon bevor der hier behandelte Satz in seiner ganzen Allgemeinheit — zuerst von Ostwald — aufgestellt wurde, war er, darauf sei hier kurz hingewiesen, verschiedentlich für Einzelgebiete ausgesprochen worden. Lippmann¹⁾ hatte ihn in seiner Behandlung der Wechselwirkung zwischen *elektrischen* und andersartigen Vorgängen als Erweiterung des Lenz'schen Inductionsgesetzes formulirt, van't Hoff²⁾, Le Chatelier³⁾, Potier⁴⁾ zeigten, wie speciell der Sinn umkehrbarer *chemischer Reactionen* unter Bezugnahme auf die damit verknüpften *thermischen* Erscheinungen durch solch ein allgemeines Gesetz bestimmt sei, das in gewissem Sinne an die Stelle des an sich unbegründeten Berthelot'schen „Princips der grössten Arbeit“ treten kann.

Einen Punkt möchte ich schliesslich noch hervorheben: Der von uns behandelte Satz über das gegenseitige Verhältniss zweier Differentialquotienten von der Art $\partial M / \partial J_J$ und $\partial J' / \partial M_M$ lässt das Vorzeichen des einen bestimmen, *wenn* das des anderen bekannt ist. Eine andere Frage ist nun aber die, ob wir etwa von Haus aus über das Vorzeichen eines der beiden bestimmte Aussagen machen können. Nach dem Obigen, Gleichungen (26), kommt dies darauf hinaus, ob das Vorzeichen des Wechselwirkungsfactors r allgemein bestimmt, ob r z. B. als wesentlich positiv anzusehen ist so gut wie die c . In dem Eingangs benutzten Beispiele der thermisch-elastischen Vorgänge in einem Drahte ergibt sich

$$r = - \left(\frac{\partial \vartheta}{\partial l} \right)_s$$

1) G. Lippmann, Ann. de Chim. et de Phys. (5) 24. p. 172. 1881.

2) J. H. van't Hoff, Études de dynamique chimique, p. 161. Amsterdam 1884; Vorles. über theoret. u. phys. Chem. 1. p. 154. 1898.

3) H. Le Chatelier, Compt. rend. 99. p. 786. 1884.

4) A. Potier, Journ. de Phys. (2) 5. p. 56. 1886.

erfahrungsgemäss als positiv. Aber schon beim Kautschuk versagt die hier zu vermuthende Regel, insofern bei ihm r mit wachsender Spannung sein Vorzeichen wechselt. Aehnlich finden wir auch in anderen Fällen das Vorzeichen des Wechselwirkungsfactors schwankend. Trotzdem glaube ich, dass man diese Frage im Auge behalten soll. Sie wird neues Interesse gewinnen, wenn wirklich gelingt, was ich oben als erstrebenswerth bezeichnete: die Grundgleichungen durch vollständige Berücksichtigung aller mit ins Spiel tretender Zustandsseiten so auszubauen, dass ihre Factoren als wirkliche *Constanten* des Körpers erscheinen.

Leipzig, Juli 1899.

(Eingegangen 15. Juli 1899.)