

THERMODYNAMISCHE STUDIEN

VON

J. WILLARD GIBBS

PROFESSOR AM YALE COLLEGE IN NEWHAVEN

UNTER MITWIRKUNG

DES VERFASSERS AUS DEM ENGLISCHEN ÜBERSETZT

VON

W. OSTWALD

PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT LEIPZIG

MIT 33 TEXTFIGUREN

LEIPZIG

ERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1892.

Verlag von Wilhelm Engelmann in Leipzig.

Die
Klassiker der exakten Wissenschaft

Herausgegeben

von

Prof. Wilh. Ostwald

in Leipzig.

8. In Leinen gebunden.

Erschienen sind:

- No. 1: H. Helmholtz, *Ueber die Erhaltung der Kraft.* (1847.) (60 S.) 80 Pf.
„ 2: C. F. Gauss, *Allg. Lehrsätze in Beziehung auf d. im verkehrten Verhältnis des Quadrats der Entfernung wirkenden Anziehungs- und Abstossungs-Kräfte* (1840.) Herausg. von A. Wangerin. (60 S.) 80 Pf.
„ 3: J. Dalton u. W. H. Wollaston, *Abhandlungen zur Atomtheorie.* (1803—180) Herausg. von W. Ostwald. Mit 1 Tafel. (30 S.) 50 Pf.
„ 4: Gay-Lussac, *Ueber das Jod.* (1814.) Hrsg. von W. Ostwald. (52 S.) 80 Pf.
„ 5: C. F. Gauss, *Flächentheorie.* (1827.) Deutsch herausg. von A. Wangerin. (62 S.) 80 Pf.
„ 6: E. H. Weber, *Ueber die Anwendung der Wellenlehre auf d. Lehre v. Kräfteverlauf d. Blutes etc.* (1850.) Hrsg. von M. v. Frey. Mit 1 Taf. (46 S.) M. 1.—
„ 7: F. W. Bessel, *Länge des einfachen Secundenpendels.* (1826.) Herausgegeben von H. Bruns. Mit 2 Tafeln. (171 S.) M. 3.—
„ 8: A. Avogadro u. Ampère, *Abhandlungen zur Molekulartheorie.* (1811—1814.) Herausg. von W. Ostwald. Mit 3 Tafeln. (50 S.) M. 1.20.
„ 9: H. Hess, *Thermochemische Untersuchungen.* (1839—1842.) Herausgegeben von W. Ostwald. (102 S.) M. 1.60.
„ 10: F. Neumann, *Die mathematischen Gesetze der inducirten elektrischen Strömungen.* (1845.) Herausg. von C. Neumann. (96 S.) M. 1.50.
„ 11: Galileo Galilei, *Unterredungen und mathem. Demonstrationen über zwei Wissenschaften etc.* (1638.) 1. Tag mit 13 u. 2. Tag mit 26 Textfiguren. d. Italien. übersetzt und herausgeb. von A. v. Oettingen. (142 S.) M. 3.—
„ 12: J. Kant, *Theorie des Himmels.* (1755.) Hrsg. v. H. Ebert. (101 S.) M. 1.—
„ 13: Coulomb, *Vier Abhandlungen über die Electricität u. den Magnetismus.* (1785—1786.) Übersetzt u. herausg. von W. König. Mit 14 Textfig. (88 S.) M. 1.—
„ 14: C. F. Gauss, *Die vier Beweise der Zerlegung ganzer algebr. Functionen* (1799—1849.) Mit 1 Taf. Herausg. von E. Netto. (81 S.) M. 1.50.
„ 15: Théod. de Saussure, *Chemische Untersuchungen über die Vegetation.* (1804—1805.) 1. Hälfte. Übers. von A. Wieler. (96 S.) M. 1.80.
„ 16: — — 2. Hälfte. Übers. von A. Wieler. (113 S.) M. 1.80.
„ 17: A. Bravais, *Abhandlungen über symmetrische Polyeder.* (1849.) Übers. in Gemeinschaft mit P. Groth herausgeb. von C. u. E. Blasius. Mit 1 Taf. (50 S.) M. 1.—
„ 18: *Die Absonderung des Speichels.* Abhandlungen von C. Ludwig, E. Pöcher u. C. Rahn. (1851.) Hrsg. von M. v. Frey. Mit 6 Textfig. (43 S.) M. 1.—
„ 19: *Ueber die Anziehung homogener Ellipsoide.* Abhandlungen von Laplace (1782), Ivory (1809), Gauss (1813), Chasles (1838) und Dirichlet (1842.) Herausg. von A. Wangerin. (118 S.) M. 2.—
„ 20: Chr. Huyghens, *Abhandlung über das Licht.* (1678.) Hrsg. von E. Lommel. Mit 67 Textfiguren. (115 S.) M. 2.40.

Fortsetzung auf der dritten Seite des Umschlags!

HERMODYNAMISCHE STUDIEN.

8



THERMODYNAMISCHE STUDIEN

VON

J. WILLARD GIBBS

PROFESSOR AM YALE COLLEGE IN NEW-HAVEN

UNTER MITWIRKUNG

DES VERFASSERS AUS DEM ENGLISCHEN ÜBERSETZT

VON

W. OSTWALD

PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT LEIPZIG

MIT 33 TEXTFIGUREN

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1892.

Druck der kgl. Universitätsdruckerei von H. Stürtz in Würzburg.

Vorwort des Uebersetzers.

Die Bedeutung der thermodynamischen Arbeiten von Willard Gibbs kann nicht besser gekennzeichnet werden, als durch die Thatsache, dass ein grosser Theil der Beziehungen, welche inzwischen auf dem Gebiet der chemischen wie physikalischen Gleichgewichtszustände von verschiedenen Forschern entdeckt worden sind und welche zu einer so bemerkenswerthen Entwicklung dieses Gebietes geführt haben, sich in diesen Arbeiten theils explicit, theils implicit vorfindet. Dass trotzdem eine Neuentdeckung dieser Sätze nöthig war, lag wohl in erster Linie an der schwierigen Zugänglichkeit der Arbeiten.

Diese Schwierigkeit ist von zweierlei Art, eine äussere und eine innere. Die Arbeiten sind bisher ausschliesslich in den Transactions of the Connecticut Academy abgedruckt gewesen, und die geringe Verbreitung dieser Transactions hat ein Bekanntwerden in weiteren Kreisen verhindert. Daneben lässt sich aber nicht leugnen, dass das Studium dieser Untersuchungen auch innere Schwierigkeiten bietet. Von dem Bedürfniss nach grösstmöglicher Allgemeinheit der Untersuchung und grösstmöglicher Unzweideutigkeit des Ausdruckes geleitet, hat der Verfasser eine Form der Darstellung gewählt, welche durch ihre abstrakte Gestalt und ihre oft schwer übersehbare Darstellungsweise vom Leser eine nicht gewöhnliche Aufmerksamkeit und Hingabe fördert.

Hat der Herausgeber durch die Herstellung der vorliegenden Uebersetzung der ersten Schwierigkeit abhelfen können, so war die

Beseitigung der anderen allerdings nicht thunlich. Doch darf angenommen werden, dass gegenwärtig, wo die in diesem Werk vorgebrachten Ideen der wissenschaftlichen Welt unvergleichlich geläufiger sind, als sie es zur Zeit ihres Erscheinens waren, auch das Verständniss seines Inhaltes auf weit geringere Schwierigkeiten stossen wird, als bisher.

Der Inhalt des Werkes ist noch heute von unmittelbarer Wichtigkeit und das Interesse an demselben ist keineswegs ein bloss historisches. Denn von der fast unabsehbaren Fülle der Ergebnisse, die es enthält oder anbahnt, ist bisher nur ein geringer Antheil fruchtbar gemacht worden. Noch liegen ungehobene Schätze für den theoretischen wie namentlich den experimentellen Forscher von grösster Mannigfaltigkeit und Bedeutung in den Kapiteln desselben zu Tage. Seitdem wir für das ausgedehnte Gebiet der verdünnten Lösungen die Werthe der Energie und Entropie ebenso wie für Gase kennen, ist es möglich geworden, die allgemeinen Functionen der Gibbs'schen Gleichungen durch experimentell messbare Grössen darzustellen, wie das zum Theil schon geschehen ist¹⁾, zum grössten Theil aber noch der Ausführung harret.

In dem vorliegenden Bande sind drei Abhandlungen von J. Willard Gibbs, die unter einander im engsten Zusammenhange stehen, vereinigt. Dieselben sind sämmtlich in den Transactions of the Connecticut Academy erschienen, und zwar die „Graphischen Methoden in der Thermodynamik der Flüssigkeiten“, sowie die „Methode geometrischer Darstellung der thermodynamischen Eigenschaften der Stoffe mittelst Flächen“ im zweiten Bande derselben, welcher im December 1873 ausgegeben wurden. Die grosse Abhandlung „Ueber das Gleichgewicht heterogener Stoffe“ erschien im dritten Bande derselben Zeitschrift, dessen erster Theil im Juni 1876, dessen zweiter Theil im Juli 1878 ausgegeben wurde. Separatabzüge dieser Abhandlungen sind etwa ein halbes Jahr vor diesen Terminen zur Vertheilung gelangt. Die American Academy of Arts and Sciences zu Boston ertheilte 1880 dem Verfasser für dieselben ihre Rumford-Medaille.

1) Vgl. z. B. Riecke, Ztschr. f. physikalische Chemie VII, 97. 1891.

Von weiteren thermodynamischen Schriften des Verfassers ist 1879 in dem *American Journal of Science* Bd. XVIII eine Abhandlung über die Dampfdichte des Stickstoffhyperoxydes erschienen; ferner sind zwei Briefe über die electromotorische Kraft galvanischer Ketten in den *Reports of the British Association for the Advancement of Science*, für 1886 und für 1888, abgedruckt. Angesichts der leichten Zugänglichkeit dieser Schriften wurde von der Aufnahme und Uebersetzung derselben in diesem Bande abgesehen zumal sie keine principielle Erweiterung, sondern nur Anwendungen und Erläuterungen einzelner Sätze der vorliegenden Abhandlungen enthalten.

Die Uebersetzung hat der Herausgeber möglichst sinngetreu und möglichst lesbar zu gestalten gesucht; der Verfasser hat die Güte gehabt, eine Revision zu lesen und so die inhaltliche Richtigkeit der Uebersetzung zu gewährleisten. Anmerkungen und Erläuterungen hinzuzufügen hat der Verfasser nicht die Zeit und der Uebersetzer nicht den Muth gehabt.

An dem Lesen der Correcturen hat sich Herr T. E. Trevor in dankenswerthester Weise betheilig.

LEIPZIG, December 1891.

W. Ostwald.

Inhalt.

I. Graphische Methoden in der Thermodynamik der Flüssigkeiten.	
	Seite.
Größen und Beziehungen, welche durch das Diagramm darzustellen sind . . .	1
Grundgedanke und allgemeine Eigenschaften des Diagramms	3
Vergleich des Entropie-Temperatur-Diagramms mit dem gewöhnlichen . . .	11
Vollkommenes Gas	14
Condensirbare Dämpfe	17
Diagramm, in welchem die isometrischen, isopiesticen, isothermischen, isodynamischen und isentropischen Linien eines vollkommenen Gases alle Gerade sind	20
Das Volum-Entropie-Diagramm	25
Anordnung der isometrischen, isopiesticen, isothermischen und isentropischen Linien um einen Punkt	35
II. Eine Methode geometrischer Darstellung der thermodynamischen Eigenschaften der Stoffe mittelst Flächen.	
Darstellung des Volums, der Entropie, der Energie, des Druckes und der Temperatur	41
Beschaffenheit des Theils der Fläche, welcher nicht homogene Zustände darstellt	42
Eigenschaften der Fläche bezüglich der Stabilität des thermodynamischen Gleichgewichts	47
Wesentliche Eigenthümlichkeiten der thermodynamischen Fläche für Stoffe, welche sich im festen, flüssigen und gasförmigen Zustande befinden	52
Aufgaben bezüglich der Fläche zerstreuter Energie	60
III. Ueber das Gleichgewicht heterogener Stoffe.	
Vorbemerkung über die Rolle der Energie und Entropie in der Theorie thermodynamischer Gebilde	66
Kriterien des Gleichgewichts und der Beständigkeit.	
Ausdruck der Kriterien	67
Bedeutung des Ausdrucks mögliche Aenderungen	69
Passive Widerstände	69
Gültigkeit der Kriterien	70

Inhalt.

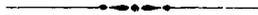
Die Bedingungen des Gleichgewichts sich berührender heterogener Massen, ohne Rücksicht auf den Einfluss der Schwere, der Electricität, der Gestaltänderung der festen Massen, oder der Capillarspannung.		Seite.
Aufstellung des Problems		74
Bedingungen des Gleichgewichts zwischen den ursprünglich vorhandenen homogenen Antheilen der gegebenen Masse		75
Bedeutung des Ausdruckes homogen		75
Wahl der Stoffe, die als Bestandtheile anzusehen sind. — Wirkliche und mögliche Bestandtheile		76
Ableitung der besonderen Gleichgewichtsbedingungen, wenn alle Theile des Gebildes dieselben Bestandtheile enthalten		78
Definition der Potentiale für die Bestandtheile der verschiedenen homogenen Massen		79
Fall, dass bestimmte Stoffe nur mögliche Bestandtheile in einem Theil des Gebildes sind		79
Gestalt der besonderen Gleichgewichtsbedingungen, wenn Beziehungen bezüglich der gegenseitigen Umwandelbarkeit der als Bestandtheile der verschiedenen Massen angesehenen Stoffe bestehen		81
Bedingungen, welche sich auf die mögliche Bildung von Massen, die den früher vorhandenen nicht gleich sind, beziehen		84
Sehr kleine Massen können nicht ebenso wie solche von erheblicher Grösse behandelt werden		89
Der Sinn, in welchem die Formel (52) als Ausdruck der gesuchten Bedingung angesehen werden kann		90
Die Bedingung (53) ist immer für das Gleichgewicht ausreichend, aber nicht immer nothwendig		92
Eine Masse, in welcher diese Bedingung nicht befriedigt ist, ist wenigstens praktisch instabil		94
<small>(Diese Bedingung ist später unter dem Kapitel „Stabilität“ discutirt. Vgl. S. 119)</small>		
Wirkung des festen Aggregatzustandes eines Theils der gegebenen Masse		95
Wirkung zusätzlicher Bedingungsgleichungen		99
Wirkung eines Diaphragmas (Gleichgewicht der osmotischen Kräfte)		99
Fundamentalgleichungen.		
Definition und Eigenschaften derselben		102
Ueber die Grössen ψ , χ und ζ		106
Ausdruck des Kriteriums des Gleichgewichts mittelst der Grösse φ		107
Ausdruck des Kriteriums des Gleichgewichts für bestimmte Fälle mittelst der Grösse ζ		109
Potentiale.		
Der Werth eines Potentials für eine gegebene Masse ist von den anderen Stoffen unabhängig, welche zur Darstellung der Zusammensetzung der Masse gewählt werden mögen		110
Definition der Potentiale, welche diese Eigenschaft evident macht		111
In derselben homogenen Masse können wir für eine unbestimmte Anzahl von Stoffen Potentiale unterscheiden, von denen jedes einen vollkommen bestimmten Werth hat. Zwischen den Potentialen für verschiedene Stoffe in derselben homogenen Masse bestehen dieselben Gleichungen, wie für die Einheiten dieser Stoffe		112

	Seite.
Die Werthe der Potentiale hängen von willkürlichen Constanten ab, welche durch die Definition der Energie und Entropie jedes elementaren Stoffes bedingt sind	114
Ueber coexistente Phasen der Materie.	
Definition der Phasen und der coexistenten Phasen	115
Zahl der unabhängigen Variationen, welche in einem Gebilde von coexistenten Phasen möglich sind	115
Fall, dass $n + 1$ coexistente Phasen vorhanden sind	116
Fälle, in denen die Zahl der coexistenten Phasen kleiner als $n + 1$ ist	118
Innere Stabilität homogener Flüssigkeiten, angezeigt durch Fundamentalgleichungen.	
Allgemeine Bedingung absoluter Stabilität	119
Andere Formen der Bedingung	123
Stabilität in Rücksicht auf stetige Aenderung der Phase	125
Bedingungen, welche die Grenzen der Stabilität in dieser Hinsicht charakterisiren	134
Geometrische Veranschaulichungen.	
Flächen, in welchen die Zusammensetzung des dargestellten Körpers constant ist	137
Flächen und Curven, in welchen die Zusammensetzung des dargestellten Körpers veränderlich, und seine Temperatur sowie sein Druck constant ist	140
Kritische Phasen.	
Definition	153
Anzahl der unabhängigen Variationen, welche für eine kritische Phase möglich sind, so lange sie eine solche bleibt	154
Analytischer Ausdruck der Bedingungen, welche kritische Phasen charakterisiren. — Lage der kritischen Phasen bezüglich der Grenzen der Stabilität	155
Variationen, welche unter verschiedenen Umständen im Zustande einer ursprünglich in einer kritischen Phase befindlichen Masse möglich sind	157
Ueber die Werthe der Potentiale, wenn die Menge eines Bestandtheils sehr klein ist	160
Ueber gewisse Punkte bezüglich der Molecularconstitution der Körper.	
Nähere und fernere Bestandtheile	164
Phasen zerstreuter Energie	167
Katalyse; — vollkommenes katalytisches Agens	167
Eine Fundamentalgleichung für Phasen zerstreuter Energie kann aus der allgemeineren Form der Fundamentalgleichung gebildet werden	168
Die Phasen zerstreuter Energie können zuweilen die einzigen Phasen sein, deren Existenz experimentell festgestellt werden kann	169
Die Gleichgewichtsbedingungen für heterogene Massen unter dem Einfluss der Schwere.	
Das Problem wird nach zwei verschiedenen Methoden behandelt.	
Die Volumelemente werden als veränderlich angesehen	171
Die Volumelemente werden als fest angesehen	175
Fundamentalgleichungen idealer Gase und Gasmischungen.	
Ideale Gase	178
Ideale Gasmischung; — Daltons Gesetz	183

	Seite.
Schlussfolgerungen bezüglich der Potentiale in festen und flüssigen Körpern	194
Betrachtung über die Zunahme der Entropie bei der Mischung von Gasen durch Diffusion	196
Die Phasen zerstreuter Energie eines idealen Gasgemenges, dessen Bestandtheile in chemischer Wechselwirkung stehen	199
Gasgemenge mit umwandelbaren Bestandtheilen	204
Stickstoffhyperoxyd	208
Fundamentalgleichungen für die Gleichgewichtsphasen	216
Feste Körper.	
Die Bedingungen inneren und äusseren Gleichgewichts für feste Körper in Be- rührung mit Flüssigkeiten unter Berücksichtigung aller möglichen Zwangs- zustände des festen Körpers	219
Der Zwang wird durch neue Differentialcoefficienten ausgedrückt	220
Variation der Energie in einem Element des festen Körpers	220
Ableitung der Gleichgewichtsbedingungen	222
Discussion der auf die Auflösung des festen Körpers bezüglich. Bedingung	229
Fundamentalgleichungen für feste Körper	238
Feste Körper, welche Flüssigkeiten absorbiren	253
Theorie der Capillarität.	
Unstetigkeitsflächen zwischen flüssigen Massen.	
Vorbegriffe. — Unstetigkeitsflächen. — Theilungsflächen	258
Discussion des Problems. — Die früher erhaltenen allgemeinen Gleichgewichts- bedingungen für angrenzende Massen bezüglich der Temperatur und der Potentiale werden durch den Einfluss der Unstetigkeitsflächen nicht un- gültig gemacht. — Oberflächenenergie und -entropie. — Oberflächen- dichte der Bestandtheile. — Gleichgewichtsbedingung bezüglich der Drucke in angrenzenden Massen	259
Fundamentalgleichungen für Unstetigkeitsflächen zwischen flüssigen Massen	270
Experimentelle Bestimmung derselben	273
Fundamentalgleichungen für ebene Flächen	274
Stabilität der Unstetigkeitsflächen:	
1. bezüglich Aenderungen in der Natur der Fläche	279
2. bezüglich Aenderungen in der Gestalt der Fläche	284
Ueber die Möglichkeit der Bildung einer Flüssigkeit von verschiedener Phase innerhalb einer homogenen Flüssigkeit	296
Ueber die mögliche Bildung einer neuen dritten Phase an der Stelle, wo zwei homogene Flüssigkeiten sich berühren	303
Ersatz der Potentiale durch Drucke in den Fundamentalgleichungen der Flächen	310
Thermische und mechanische Beziehungen für die Vergrösserung einer Unstetig- keitsfläche	315
Undurchlässige Schichten	322
Die Bedingungen inneren Gleichgewichts für ein Gebilde heterogener flüssiger Massen ohne Vernachlässigung der Unstetigkeitsflächen und der Schwere	324
Bedingungen der Stabilität	334
Ueber die Möglichkeit der Bildung einer neuen Unstetigkeitsfläche an der Stelle, wo mehrere Unstetigkeitsflächen zusammentreffen	336
Die Bedingungen der Stabilität für Flüssigkeiten bezüglich der Bildung einer neuen Phase an der Linie, wo drei Unstetigkeitsflächen zusammentreffen	339

	Seite.
Die Bedingungen der Stabilität bezüglich der Bildung einer neuen Phase an einem Punkte, wo die Scheitelpunkte von vier verschiedenen Massen zusammentreffen	348
Flüssigkeitshäute	351
Definition eines Elementes der Haut	351
Jedes Element kann im Allgemeinen als im Gleichgewicht befindlich angesehen werden. — Eigenschaften eines Elementes in dem Zustande, wo es dick genug ist, damit sein Inneres die Eigenschaften der Materie in Masse hat. — Bedingungen, unter welchen eine Streckung der Haut keine Vermehrung der Spannung bewirkt. — Werth der Elasticität der Haut abgeleitet aus den Fundamentalgleichungen der Flächen und Massen. — Die der Beobachtung zugängliche Elasticität	352
Die Elasticität einer Haut verschwindet nicht an der Grenze, wo die Flüssigkeit aufhört, die Eigenschaften der Materie in Masse zu haben, jedoch wird eine gewisse Art von Instabilität entwickelt	357
Anwendung der früher abgeleiteten Gleichgewichtsbedingungen für ein der Schwere unterworfenen Gebilde (S. 329, 330) auf den Fall einer Flüssigkeitshaut	358
Betrachtung der Bildung einer Flüssigkeitshaut, sowie der Vorgänge, welche zu ihrer Zerstörung führen. — Schwarze Flecken in Häuten aus Seifenwasser	360
Unstetigkeitsflächen zwischen festen Körpern und Flüssigkeiten.	
Vorbegriffe	368
Gleichgewichtsbedingungen für isotrope feste Körper	371
Wirkung der Schwere	374
Gleichgewichtsbedingungen für Krystalle	376
Wirkung der Schwere	378
Einschränkungen	380
Gleichgewichtsbedingungen für eine Linie, in welcher sich drei Massen begegnen, von denen eine ein fester Körper ist	381
Allgemeine Beziehungen	384
Andere Methode und Bezeichnungweise	384
Electromotorische Kraft.	
Modification der Gleichgewichtsbedingungen durch eine electromotorische Kraft	387
Gleichung der Strömungen. — Jonen. — Electrochemische Aequivalente	388
Gleichgewichtsbedingungen	390
Vier Fälle	393
Lippmanns Electrometer	393
Einschränkungen wegen passiver Widerstände	394
Allgemeine Eigenschaften eines vollkommenen electrischen Apparates	396
Umkehrbarkeit als Zeichen der Vollkommenheit. Bestimmung der electromotorischen Kraft aus den Aenderungen, welche in der Zelle stattfinden. — Abänderung der Formel für den Fall eines unvollkommenen electrochemischen Apparates	396

	Seite.
Wenn die Temperatur der Zelle constant bleibt, ist es nicht statthaft, die von der entwickelten oder aufgenommenen Wärme herrührenden Aenderungen der Entropie zu vernachlässigen. -- Nachweis an der mit Wasserstoff und Stickstoff geladenen Groveschen Gasbatterie, an den von ungleicher Concentration des Electrolyts herrührenden Strömen und an Electroden von Zink und von Quecksilber in einer Zinksulfatlösung . . .	397
Dass dasselbe gilt, wenn die chemischen Vorgänge nach bestimmten Verhältnissen stattfinden, wird durch Betrachtungen a priori an den Erscheinungen bei der unmittelbaren Verbindung der Elemente des Wassers oder des Chlorwasserstoffs nachgewiesen	400
sowie an der von Favre in vielen Fällen nachgewiesenen Wärmeabsorption in galvanischen oder electrolytischen Zellen . . .	403
Die verschiedenen Zustände, in denen das Jon ausgeschieden wird, beeinflussen nicht den Werth der electromotorischen Kraft, wenn die Phasen coexistent sind. -- Versuche von Raoult . . .	407
Andere Formeln für die electromotorische Kraft	408



Druckfehler.

- S. 82, Z. 17 v. o. statt Constanten lies Variationen.
" 83, " 14 v. u. " S lies \mathfrak{S} .
" 83, " 5 v. u. " von der Form (30) lies von der Form (33) und denen
von der Form (30).
" 84, " 5 v. o. " und lies oder.
" 86, " 6 v. o. " = lies +.
" 86, " 17 v. o. " Gleichungen gelten lies Gleichung gilt.
" 96, " 10 v. u. nach wirklichen einschalten und $S_1 \dots S_k$ die möglichen.
" 209, " 7 v. o. statt $(D_2 - D)_2$ lies $(D_2 - D)^2 p$.
" 209, " 8 v. u. nach $(3 \cdot 178 - D)^2$ einschalten p_1 .
" 220, " 15 v. u. statt ε_v und η_v lies ε'_v und η'_v .
" 220, " 4 v. u. statt einen festen Körper lies ein Element.
" 224, " 4 v. o. " erste lies vierte.
" 251, Gleichungen (449) statt R lies $r_0 R$.
" 252, Gleichung (455) muss heissen $R = \frac{2e}{r_0} + 2fr_0$.
" 252, Gleichungen (457) müssen heissen
$$e = \frac{1}{3} r_0 R - \frac{1}{3} r_0 V, \quad f = \frac{R + 3V}{6r_0}, \quad h = -\frac{1}{3} R - V.$$

S. 253, Gleichung (459) muss heissen $R' = \frac{2e'}{r_0} + 2f'r_0$.
S. 253, Gleichungen (461) müssen heissen
$$e' = \frac{1}{3} r_0 R' - \frac{1}{3} r_0 V', \quad f' = \frac{R' + 3V'}{6r_0}, \quad h = -\frac{1}{3} R' - V'.$$

I. Graphische Methoden in der Thermodynamik der Flüssigkeiten.

(Transactions of the Connecticut Academy, Vol. II.).

[309] Obwohl graphische Darstellungen von Gesetzen in der Thermodynamik flüssiger Stoffe in allgemeinem Gebrauch sind und zur Verbreitung klarer Anschauungen in dieser Wissenschaft gute Dienste geleistet haben, ist ihnen doch keineswegs die Ausdehnung bezüglich der Mannigfaltigkeit und Allgemeinheit zu Theil geworden, welcher sie fähig sind. Was die allgemeinen graphischen Methoden anlangt, welche gleichzeitig alle thermodynamischen Eigenschaften einer umkehrbaren Vorgängen unterworfenen Flüssigkeit darstellen und die numerische Lösung bestimmter Aufgaben ermöglichen, ist es die gewöhnliche, ja allgemeine Praxis, Diagramme zu benutzen, deren rechtwinklige Coordinaten Volum und Druck darstellen. Der Gegenstand dieser Abhandlung ist, die Aufmerksamkeit auf gewisse Diagramme von verschiedener Art zu lenken, welche graphische Methoden darbieten, die in ihrer Anwendung den üblichen entsprechen, und in vielen Fällen wegen ihrer Deutlichkeit und Bequemlichkeit ihnen vorzuziehen sind.

Größen und Beziehungen, welche durch das Diagramm darzustellen sind.

Wir haben folgende Größen zu betrachten:

v das Volum	}	eines gegebenen Körpers in irgend einem Zustande
p der Druck		
t die (absolute) Temperatur		
ϵ die Energie		
η die Entropie		

Gibbs, Thermodynamische Studien.

1

ferner W die geleistete Arbeit } von dem Körper, indem er aus einem
 und $H^1)$ die aufgenommene Wärme } Zustände in den andern übergeht.

Diese sind den durch die nachstehenden Differentialgleichungen ausgedrückten Beziehungen unterworfen:

$$[310] \quad dW = \alpha p dv \quad (a)$$

$$d\varepsilon = \beta dH - dW \quad (b)$$

$$d\eta = \frac{dH^2}{t} \quad (c)$$

wo α und β Constanten sind, welche von den Einheiten abhängen, durch welche v , p , W und H gemessen sind. Wir können unsere Einheiten so wählen, dass $\alpha = 1$ und $\beta = 1^2)$ und unsere Gleichungen in der einfacheren Gestalt schreiben

$$d\varepsilon = dH - dW \quad (1)$$

$$dW = p dv \quad (2)$$

$$dH = t d\eta \quad (3)$$

eliminiren wir dW und dH , so haben wir

$$d\varepsilon = t d\eta - p dv \quad (4)$$

1) Arbeit, welche auf den Körper übertragen ist, wird, wie gewöhnlich als negative von dem Körper gethane Arbeit betrachtet, und ebenso ist Wärme, welche von dem Körper abgegeben worden ist, eine negative von ihm aufgenommene Wärmemenge.

Es wird vorausgesetzt, dass der Körper eine überall gleichförmige Temperatur besitzt, und dass der Druck (oder die Ausdehnungskraft) gleichen Werth für alle Punkte des Körpers und alle Richtungen besitzt. Hierdurch werden, wie zu bemerken ist, nicht umkehrbare Vorgänge ausgeschlossen; feste Stoffe werden nicht völlig ausgeschlossen, wenn auch die Bedingung gleichen Druckes nach allen Richtungen die Fälle sehr einschränkt, in denen sie unter das Bereich dieser Untersuchung fallen.

2) Gleichung (a) kann aus einfachen mechanischen Betrachtungen abgeleitet werden. Die Gleichung (b) und (c) können als Definitionen der Energie und Entropie in irgend einem Zustande des Körpers aufgefasst werden, oder genauer als Definitionen der Differentiale $d\varepsilon$ und $d\eta$. Dass Funktionen des Zustandes des Körpers existieren, welche diesen Gleichungen genügen, kann leicht aus dem ersten und zweiten Hauptsatz der Thermodynamik abgeleitet werden. Der Ausdruck Entropie ist, wie bemerkt werden soll, gemäss dem ursprünglichen Vorschlage von Clausius benutzt, und nicht in dem Sinne, in welchem er von Professor Tait und Anderen nach dessen Vorschlage gebraucht worden ist. Dieselbe Grösse ist von Professor Rankine die thermodynamische Funktion genannt worden. Vgl. Clausius, Mechanische Wärmetheorie, Abhandl. IX, § 14 oder Pogg. Ann. 125, 390, 1865; auch Rankine, Philos. Trans. 144, 126.

3) So können wir beispielsweise als die Einheit des Volums den Würfel der Längeneinheit, — als Druckeinheit die Einheit der Kraft, welche auf das Quadrat der Längeneinheit wirkt; — als die Einheit der Arbeit die Einheit der Kraft, über die Einheit der Länge wirkend; — und als Einheit der Wärme das Wärmeäquivalent der Arbeitseinheit benutzen. Hierbei sind die Einheiten der Länge, der Kraft, sowie der Temperatur noch willkürlich.

Wenn der Zustand des Körpers gegeben ist, so sind die Grössen v , p , t , ϵ und η bestimmt; es mag daher erlaubt sein, sie Functionen des Zustandes des Körpers zu nennen. Der Zustand des Körpers, in dem Sinne, wie der Ausdruck in der Thermodynamik flüssiger Stoffe gebraucht wird, ist zweier unabhängiger Aenderungen fähig, so dass zwischen den fünf Grössen v , p , t , ϵ und η Beziehungen bestehen, welche durch drei endliche Gleichungen ausdrückbar sind; dieselben sind für verschiedene Stoffe verschieden, jedoch stets im Einklange mit der Differentialgleichung (4). Diese Gleichung bedeutet offenbar, dass wenn ϵ als Function von v und η ausgedrückt ist, die partiellen Differentialcoefficienten dieser Function nach v und η gleich $-p$, resp. t sind¹⁾. [311] Andererseits sind W und H nicht Functionen des Zustandes des Körpers (oder Functionen von irgend welchen der Grössen v , p , t , ϵ und η), sondern sind durch die ganze Reihe von Zuständen bestimmt, durch welche der Körper gehen soll.

Grundgedanke und allgemeine Eigenschaften des Diagramms.

Wenn wir nun jedem besonderen Zustande, dessen der Körper fähig ist, einen bestimmten Punkt der Ebene in continuirlicher Weise zuordnen, so dass Zuständen, welche nur unendlich wenig von einander verschieden sind, solche Punkte entsprechen, welche unendlich nahe bei einander liegen²⁾, so werden die Punkte, welche Zuständen gleichen Volums entsprechen, Linien bilden, welche Linien gleichen Volums genannt werden mögen, indem die verschiedenen Linien durch den numerischen Werth des Volums (als Linien vom Volum 10, 20, 30 etc.) unterschieden werden. Ebenso können wir uns Linien gleichen Druckes, gleicher Temperatur, gleicher Energie und gleicher Entropie vorstellen. Diese Linien können wir auch isometrische, isopiestiche, isothermische, isodynamische und isentropische³⁾ nennen,

1) Eine Gleichung, welche ϵ in η und v ausdrückt, oder allgemeiner eine endliche Gleichung zwischen ϵ , η und v für eine bestimmte Flüssigkeitsmenge, kann als die thermodynamische Grundgleichung für diese Flüssigkeit angesehen werden, da aus ihr mittelst der Gleichungen (2), (3) und (4) alle thermodynamischen Eigenschaften der Flüssigkeit (insofern umkehrbare Vorgänge in Betracht kommen) abgeleitet werden können: denn die Grundgleichung giebt mit Gleichung (4) die drei zwischen v , p , t , ϵ und η bestehenden Beziehungen, und sind diese Beziehungen bekannt, so geben die Gleichungen (2) und (3) die Arbeit und die Wärme für irgend welche Zustandsänderungen.

2) Die in den Lehrbüchern über Thermodynamik gewöhnlich benutzte Methode, bei welcher die rechtwinkligen Coordinaten des Punktes dem Volum und dem Druck proportional gemacht werden, ist ein einzelnes Beispiel einer solchen Zuordnung.

3) Diese Linien sind gewöhnlich unter dem ihnen von Rankine gegebenen

und erforderlichen Falls können wir die entsprechenden Hauptwörter bilden.

Nehmen wir an, dass der Körper seinen Zustand ändert, so werden die den Zuständen, durch welche der Körper geht, entsprechenden Punkte eine Linie bilden, welche wir den Weg des Körpers nennen wollen. Die Vorstellung eines Weges schliesst die einer Richtung ein, um die Reihenfolge auszudrücken, in welcher der Körper durch die Folge von Zuständen geht. Mit jeder derartigen Zustandsänderung ist im Allgemeinen ein bestimmter Betrag von gethauer Arbeit W und empfangener Wärme H verbunden, welche wir die Arbeit und die Wärme des Weges nennen können¹⁾. [312] Der Werth dieser Grössen kann aus den Gleichungen (2) und (3)

$$\begin{aligned} dW &= p dv \\ dH &= t d\eta \end{aligned}$$

berechnet werden, indem

$$W = \int p dv \quad (5)$$

$$H = \int t d\eta \quad (6)$$

ist, wobei die Integration vom Anfang bis zum Ende des Weges geführt wird. Wird die Richtung des Weges umgekehrt, so wechseln W und H ihre Zeichen, ohne ihren absoluten Werth zu ändern.

Bilden die Zustandsänderungen des Körpers einen Cyclus, d. h. ist der Endzustand derselbe wie der Anfangszustand, so wird der Weg ein Kreislauf, und die gethane Arbeit wird gleich der empfangenen Wärme, wie aus der Gleichung (1) folgt, die bei der Integration für diesen Fall $0 = H - W$ ergibt.

Der geschlossene Weg wird eine gewisse Fläche begrenzen, welche wir je nach der Richtung des Weges, welcher ihn umschreibt, als positiv oder negativ ansehen können. Die Richtung, nach welcher

Namen der adiabatischen bekannt. Nehmen wir indessen den Vorschlag von Clausius an, und nennen Entropie die Function, welche Rankine die thermodynamische Function genannt hat, so erscheint es natürlich, einen Schritt weiter zu gehen, und die Linien, für welche diese Grösse einen constanten Werth hat, isentropische zu nennen.

¹⁾ Der Kürze wegen wird eine Ausdrucksweise bequem sein, in welcher von dem Diagramm Eigenschaften ausgesagt werden, welche dem Zustand des Körpers angehören. So kann keinerlei Zweideutigkeit entstehen, wenn wir vom Volum und der Temperatur eines Punktes im Diagramm sprechen, oder der Arbeit oder Wärme einer Linie, statt vom Volum und der Temperatur des Körpers in dem jenem Punkt entsprechenden Zustande, oder von der vom Körper gethauen Arbeit oder aufgenommenen Wärme, wenn derselbe durch die den Punkten der Linie entsprechenden Zustände geht. Ebenso können wir sagen, dass der Körper längs einer Linie des Diagramms geht, statt zu sagen, dass er durch die Reihe der Zustände geht, welche durch die Linie dargestellt werden.

die Flächen umschrieben werden müssen, damit ihr Werth positiv wird, ist offenbar willkürlich. Sind mit anderen Worten x und y die rechtwinkligen Coordinaten, so können wir die Fläche entweder als $\int y dx$ oder $\int x dy$ definiren.

Ist eine Fläche in eine beliebige Anzahl von Theilen getheilt, so ist die dem Umfang der ganzen Fläche entsprechende Arbeit gleich der Summe der gothanen Arbeiten, welche allen Umfängen der Flächenantheile entsprechen. Dies leuchtet aus der Ueberlegung ein, dass die jeder der Grenzen zwischen den Flächenantheilen entsprechende Arbeit je zweimal und mit entgegengesetztem Zeichen in der Summe der Arbeiten erscheint, welche den Umfängen der einzelnen Flächenantheile entsprechen. Ebenso ist die in dem Umfange der Gesamttfläche aufgenommene Wärme gleich der Summe der in den Umfängen der Flächenantheile aufgenommenen Wärme¹⁾.

Sind alle Dimensionen eines Kreislaufes unendlich klein, so ist das Verhältniss der eingeschlossenen Fläche zu der Wärme oder Arbeit des Kreislaufes unabhängig von der Form desselben und der Richtung, in welcher er beschrieben ist, und ändert sich nur mit seiner Lage im Diagramm. Dass dies Verhältniss von der Richtung unabhängig ist, in welcher der Kreislauf beschrieben ist, geht aus der Betrachtung hervor, dass eine Umkehrung der Richtung einfach das Zeichen beider Glieder des Verhältnisses ändert. Um nachzuweisen, dass das Verhältniss von der Gestalt des Kreislaufes [313] unabhängig ist, nehmen

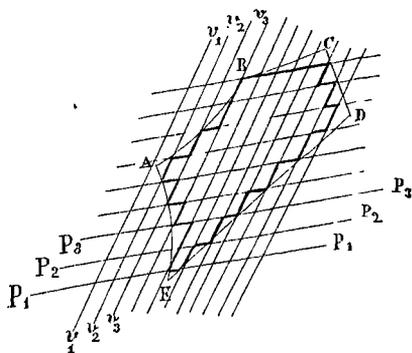


Fig. 1.

wir an, dass die Fläche ABCDE durch eine unbegrenzte Anzahl von isometrischen Linien $v_1, v_2, v_3, v_4, \dots$ mit gleichen Volumunterschieden dv , und eine unbegrenzte Zahl von Isopiesten $p_1, p_2, p_3, p_4, \dots$ mit gleichen Druckunterschieden dp getheilt sei. Da die ganze Figur unbegrenzt klein ist, folgt aus dem Prinzip der Continuität, dass das Verhältniss der Flächeninhalte aller kleinen Vierecke, in welche die Figur getheilt ist, zu der bei dem Umfahren der-

1) Die Auffassung der Flächen als positiv und negativ macht in Sätzen dieser Art die besondere Bezeichnung der Richtung, nach welcher die Umfänge zu beschreiben sind, entbehrlich. Denn die Richtungen der Umfänge sind durch die Zeichen der Flächen bestimmt, und die Zeichen der Theilflächen müssen mit dem der Fläche, aus welcher sie ausgeschnitten sind, übereinstimmen

selben gethanen Arbeit überall annähernd das gleiche ist. Somit hat der Flächeninhalt der aus allen vollständig innerhalb des gegebenen Kreislaufes liegenden Vierseite gebildeten Figur zu der beim Umfahen derselben gethanen Arbeit das gleiche Verhältniss, welches wir γ nennen wollen. Der Flächeninhalt dieser Figur ist aber annähernd derselbe wie der des gegebenen Kreislaufes und die beim Umfahen dieser Figur gethane Arbeit ist auch annähernd dieselbe, wie die beim Umfahen des gegebenen Kreislaufes (Gleichung 5). Somit besteht für das Verhältniss zwischen der Fläche des gegebenen Kreislaufes und der gethanen Arbeit oder der aufgenommenen Wärme das gleiche Verhältniss γ , welches von der Gestalt des Kreislaufes unabhängig ist.

Nehmen wir nun an, dass das System von gleichabständigen isometrischen und isopiesticischen Linien, von denen eben die Rede war, über das ganze Diagramm erstreckt wird, so hat die Arbeit, welche beim Umfahen eines der kleinen Vierseite gethan wird, so dass die Zunahme des Druckes der Zunahme des Volums unmittelbar vorhergeht, in allen Gebieten des Diagramms einen constanten Werth, nämlich gleich dem Produkt der Differenzen des Volums und des Druckes ($dv \times dp$), wie sich leicht durch die Anwendung der Gleichung (2) auf die vier Seiten erweisen lässt. Der Flächeninhalt dieser kleinen Vierseite, welchen wir innerhalb der Grenzen eines unendlich kleinen Kreislaufes als constant betrachten durften, kann indessen in den verschiedenen Gebieten des Diagramms verschieden sein, und wird sich proportional dem Werthe von γ erweisen, welcher gleich dem Flächeninhalt, dividirt durch $dv \times dp$ ist.

Denken wir uns in gleicher Weise Systeme von isentropischen und isothermischen Linien durch das Diagramm für gleiche Differenzen $d\eta$ und dt gezogen, so wird die beim Durchlaufen eines der kleinen Vierseite (in dem Sinne, dass die Zunahme von t unmittelbar der von η vorausgeht) aufgenommene Wärme gleich dem constanten Produkt $d\eta \times dt$ sein, wie durch Gleichung (3) nachgewiesen werden kann, und der Werth [314] von γ , welcher gleich dem Flächeninhalt dividirt durch die Wärme ist, zeigt sich proportional den Flächeninhalten¹⁾.

1) Die Darstellung des Werthes von γ mittelst der Systeme von gleichabständigen isometrischen und isopiesticischen oder isentropischen und isothermischen Linien ist oben dargelegt worden, weil sie dem Geiste der graphischen Methode entspricht und die besondere Betrachtung der Coordinaten vermeidet. Ist indessen ein analytischer Ausdruck für γ erwünscht, der auf die Beziehungen zwischen den Coordinaten des Punktes und dem Zustande des Körpers gegründet ist, so ist es leicht,

Diese Grösse γ , welche das Verhältniss des Flächeninhaltes eines unbegrenzt kleinen Kreislaufes zu der auf demselben gethanen Arbeit oder empfangenen Wärme ist, und welche wir den Massstab nennen können, nach welchem Arbeit und Wärme durch die Flächen dargestellt werden, oder kürzer den Massstab der Wärme und Arbeit, kann überall im ganzen Diagramm einen constanten Werth, oder einen verschiedenen Werth haben. Das im gewöhnlichen Gebrauche stehende Diagramm liefert uns ein Beispiel für den ersten Fall, da der Flächeninhalt eines Kreislaufes überall proportional der Wärme oder Arbeit ist. Es gibt noch andere Diagramme, welche dieselbe Eigenschaft besitzen, und wir werden alle solche Diagramme constanten Massstabes nennen.

In jedem Falle können wir den Massstab der Arbeit und Wärme als für jeden Punkt des Diagramms bekannt ansehen, wenn wir im Stande sind, die isometrischen und isopiesticen Linien, oder die isentropischen und isothermischen zu ziehen. Schreiben wir [315] δW und δH für die Arbeit und Wärme eines verschwindend kleinen Kreislaufes, und δA für die eingeschlossene Fläche, so werden die Beziehungen dieser Grössen folgendermassen ausgedrückt¹⁾:

$$\delta W = \delta H = \frac{1}{\gamma} \delta A \quad (7)$$

Ausdrücke wie den nachstehenden abzuleiten, wo x und y die rechtwinkligen Coordinaten sind, und vorausgesetzt wird, dass das Zeichen einer Fläche entsprechend der Gleichung $A = \int y dx$ bestimmt wird:

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{dv \cdot dp}{dx \cdot dy} - \frac{dp \cdot dv}{dx \cdot dy} = \frac{d\eta \cdot dt}{dx \cdot dy} - \frac{dt \cdot d\eta}{dx \cdot dy}$$

wo x und y als die unabhängig Veränderlichen betrachtet sind; — oder

$$\gamma = \frac{dx \cdot dy}{dv \cdot dp} - \frac{dy \cdot dx}{dv \cdot dp}$$

wo v und p die unabhängig Veränderlichen sind; — oder

$$\frac{1}{\gamma} = \frac{-d^2z}{dv \cdot d\eta} = \frac{dx \cdot dy}{dv \cdot d\eta} - \frac{dy \cdot dx}{dv \cdot d\eta}$$

wo v und η die unabhängig Veränderlichen sind.

Diese und ähnliche Ausdrücke für $\frac{1}{\gamma}$ können durch Division der Arbeit oder Wärme für einen unbegrenzt kleinen Umfang durch die umschlossene Fläche gefunden werden. Am bequemsten kann dies für einen Kreislauf von vier Linien, in denen je eine der unabhängigen Veränderlichen constant ist, ausgeführt werden. So kann beispielsweise die letzte Formel sehr leicht mittelst eines unendlich kleinen Kreislaufes berechnet werden, welcher aus zwei isometrischen und zwei isentropischen Linien gebildet wird.

¹⁾ Um Verwirrung zu vermeiden, ist, da dW und dH bisher und weiterhin in

Wir können den Werth von W oder H für einen Kreislauf von endlichen Dimensionen finden, indem wir annehmen, dass die eingeschlossene Fläche A in nach allen Richtungen verschwindend kleine Flächen δA getheilt ist, für welche die obige Gleichung gültig ist, und die Summe aller Werthe von δH oder δW über alle Flächen δA bilden. Schreiben wir W^c und H^c für die Arbeit und Wärme des Kreislaufes C , und Σ^c für eine in den Grenzen dieses Kreislaufes ausgeführte Summation oder Integration, so haben wir

$$W^c = H^c = \Sigma^c \frac{1}{\gamma} \delta A \quad (8)$$

Wir haben so einen Ausdruck für den Werth der Arbeit und Wärme eines Kreislaufes, welcher eine Integration über eine Fläche, statt einer über eine Linie, wie nach den Gleichungen (5) und (6) erfordert.

Aehnliche Ausdrücke ergeben sich für die Arbeit und Wärme eines Weges, welcher nicht geschlossen ist. Denn dieser Fall kann auf den vorigen durch die Betrachtung zurückgeführt werden, dass für einen Weg auf einer isometrischen Linie oder der Linie des Druckes Null auch $W = 0$ ist (Gl. 2) und dass für einen Weg auf einer isentropischen Linie oder der Linie des absoluten Nullpunktes $H = 0$ ist. Daher ist die Arbeit irgend eines Weges S gleich dem eines Kreislaufes, welcher aus S , der isometrischen Linie des Endzustandes, der Linie des Druckes Null und der isometrischen Linie des Anfangszustandes besteht, welcher Kreislauf durch mit $[S, v'', p^0, v']$ bezeichnet werden mag. Ebenso ist die Wärme dieses Weges gleich der des Kreislaufes $[S, \gamma'', t^0, \gamma']$. Bezeichnen wir daher mit WS die Arbeit und mit HS die Wärme irgend eines Weges S , so haben wir

$$WS = \Sigma [S, v'', p^0, v'] \frac{1}{\gamma} \delta A \quad (9)$$

$$HS = \Sigma [S, \gamma'', t^0, \gamma'] \frac{1}{\gamma} \delta A \quad (10)$$

wo wie früher die Integrationsgrenzen durch den [316] Ausdruck an

dieser Arbeit zur Bezeichnung der Arbeit und Wärme eines verschwindend kleinen Weges benutzt worden sind, eine etwas abweichende Schreibweise δW und δH benutzt worden, um die Arbeit und Wärme eines verschwindend kleinen Kreislaufes zu bezeichnen. So ist auch δA zur Bezeichnung eines Flächenelements benutzt worden, welches unendlich klein nach allen Richtungen ist, während der Buchstabe d nur bezeichnen würde, dass das Element nach einer Richtung verschwindend klein ist. Auch ist weiterhin die über alle mit δ geschriebenen Elemente erstreckte Integration oder Summation mittelst des Buchstabens Σ bezeichnet worden, da das Zeichen \int sich naturgemäss auf die mit d geschriebenen Elemente bezieht.

der Stelle des Index beim Zeichen Σ angegeben worden sind¹⁾. Diese Gleichungen schliessen offenbar die Gleichung (8) als einen Spezialfall ein.

Es ist leicht, sich eine anschauliche Vorstellung von diesen Beziehungen zu bilden. Nehmen wir beispielsweise an, dass die Fläche des Diagramms mit Masse belegt ist, deren veränderliche (Flächen-) Dichte durch $\frac{1}{\gamma}$ dargestellt ist, so wird offenbar $\Sigma \frac{1}{\gamma} \delta A$ die Masse des Theiles der Fläche bezeichnen, welcher von den Integrationsgrenzen eingeschlossen ist, wobei je nach der Richtung des Umlaufes die Masse positiv oder negativ zu nehmen ist.

Bisher haben wir keine Annahmen bezüglich der Beschaffenheit des Gesetzes gemacht, durch welches wir die Punkte der Ebene mit den Zuständen des Körpers in Beziehung bringen, mit Ausnahme der allgemeinen Continuitätsbedingung. Welches Gesetz wir auch annehmen wollen, stets erhalten wir eine Darstellung der thermodynamischen Eigenschaften des Körpers, in welcher die zwischen den Functionen des Zustandes bestehenden Beziehungen durch ein Netzwerk von Linien dargestellt sind, während die bei einer Zustands-

¹⁾ Ein Wort muss über den Sinn gesagt werden, in welchem die obigen Sätze zu verstehen sind. Wenn wir die isometrischen, isopiesticen u. s. w. Linien über die Grenzen, innerhalb deren die Beziehungen von v , p , t , η und ϵ bekannt sind, und welche wir die Grenzen des bekannten Gebietes nennen können, auf beliebige Weise verlängern, wobei nur die Bedingung erfüllt zu sein braucht, dass die Beziehungen zwischen v , p , t , ϵ und η mit der Gleichung $ds = td\eta - pdv$ im Einklange stehen, so können wir zur Berechnung der Werthe von W und H , welche durch die Gleichung $dW = pdv$ und $dH = td\eta$ bestimmt werden, für irgend welche Wege oder Kreisläufe des so ausgedehnten Diagramms jede der oben gegebenen Methoden oder Sätze benutzen, da diese drei Gleichungen die einzige Grundlage der Ableitungen gebildet haben. Wir werden demnach Werthe von W und H erhalten, welche den durch die unmittelbare Anwendung der Gleichungen $dW = pdv$ und $dH = td\eta$ ermittelten gleich sind, und welche, falls der Weg vollständig in dem bekannten Gebiete liegt, die richtigen Werthe für die Arbeit und Wärme sind, die der durch den Weg dargestellten Zustandsänderung des Körpers entsprechen. Wir können demnach Linien ausserhalb des bekannten Gebietes benutzen, ohne denselben irgendwelche physikalische Bedeutung zuzuschreiben und ohne die Punkte dieser Linien als Darstellungen irgend welcher Zustände des Körpers anzusehen. Wenn wir indessen der Anschaulichkeit wegen willkürlich diesem Theile des Diagramms dieselbe Bedeutung zuschreiben, wie dem bekannten Gebiete, und unsere Sätze in einer hierauf begründeten Form aussprechen, so wird die hypothetische Beschaffenheit und selbst die Unmöglichkeit der Zustände, welche von Linien ausserhalb des bekannten Gebietes dargestellt werden, uns zu keinerlei Ungenauigkeit in den Ergebnissen für die Wege im bekannten Gebiet führen.

änderung des Körpers gethane Arbeit und empfangene Wärme durch Integrale ausgedrückt werden, welche sich über die Elemente bestimmter Flächen in Diagramme erstrecken, oder, wenn wir eine solche Anschauung vorziehen, durch die diesen Flächen zugehörigen Massen.

Die verschiedenen Diagramme, welche wir durch verschiedene Gesetze des Zusammenhanges erhalten, können alle auseinander durch den Vorgang einer Deformation erhalten werden, und diese Betrachtung ist genügend, um [317] ihre Eigenschaften aus den wohlbekannten Eigenschaften des Diagramms abzuleiten, in welchem Volum und Druck durch rechtwinklige Coordinaten dargestellt werden. Denn die von dem Netzwerk der isometrischen, isopiesticen u. s. w. Linien angegebenen Beziehungen werden offenbar durch eine Deformation der Fläche, auf welche sie gezogen sind, nicht geändert, und nehmen wir eine Masse als zur Fläche gehörig an, so wird die zwischen gegebenen Linien eingeschlossene Masse gleichfalls durch den Vorgang der Deformation nicht beeinflusst werden. Hat demnach die Fläche, auf welcher das gewöhnliche Diagramm gezeichnet ist, die gleichförmige Flächendichte 1, so dass die Arbeit und Wärme eines Kreislaufes, welche in diesem Diagramm durch die umschlossene Fläche dargestellt sind, durch die eingeschlossene Masse gemessen wird, so wird dies für jedes andere Diagramm gelten, welches aus dem ersten durch Deformation der Fläche, auf welche es gezeichnet ist, entsteht.

Die Wahl der Methode der Darstellung wird offenbar durch Fragen der Einfachheit und Bequemlichkeit entschieden, namentlich bezüglich der Zeichnung der Linien gleichen Volums, Druckes, gleicher Temperatur, Energie und Entropie, und der Messung der Arbeit und Wärme. Es liegt ein offener Vortheil in dem Gebrauch von Diagrammen constanten Massstabes, bei welchen Arbeit und Wärme einfach durch Flächen dargestellt werden. Derartige Diagramme können natürlich durch eine unbegrenzte Anzahl von Methoden erzeugt werden, da keine Grenze in der Möglichkeit besteht, eine ebene Figur ohne Aenderung ihres Flächeninhaltes zu deformiren. Unter diesen Methoden sind zwei besonders wichtig: Die gebräuchliche, wo Volum und Druck durch rechtwinklige Coordinaten dargestellt sind, und die andere, wo Entropie und Temperatur die gleiche Darstellung erfahren. Ein nach der ersten Methode hergestelltes Diagramm mag zur Unterscheidung ein Volum-Druck-Diagramm heissen, eines nach der zweiten Methode ein Entropie-Temperatur-Diagramm. Dass sowohl das erste wie das zweite überall der Bedingung $\gamma = 1$ entspricht, kann aus den Darlegungen auf S. 6 erschen werden.

Vergleich des Entropie-Temperatur-Diagramms mit dem gewöhnlichen.

Betrachtungen, welche von der Natur des fraglichen Körpers unabhängig sind.

Da die allgemeinen Gleichungen (1), (2), (3) durch den wechselseitigen Austausch von v , p , W gegen η , t , II nicht geändert werden, so ist die Wahl zwischen einem Volum-Druck-Diagramm oder einem Entropie-Temperatur-Diagramm gleich. In dem ersten ist die Arbeit durch eine Fläche dargestellt, welche von dem Wege, der die Zustandsänderungen des Körpers darstellt, zwei Abscissen und der Ordinatenachse begrenzt ist. Dasselbe gilt für die aufgenommene Wärme im letzteren Diagramm. Ebenso ist im ersten Diagramm die aufgenommene Wärme durch eine Fläche dargestellt, welche durch den Weg und gewisse Linien begrenzt ist, deren [318] Charakter von der Natur des betrachteten Körpers abhängt. Ausgenommen im Falle eines idealen Körpers, über dessen Eigenschaften bestimmte Annahmen gemacht werden, sind diese Linien mehr oder weniger unbekannt in einem Theile ihres Verlaufes, und im Allgemeinen wird sich die Fläche in eine unbegrenzte Entfernung erstrecken. Ganz ähnliche Uebelstände haften der Darstellung der Arbeit in dem Entropie-Temperatur-Diagramm an¹⁾. Indessen besteht eine Betrachtung von all-

1) In keinem dieser Diagramme bedingen diese Umstände irgend welche ernstlichen Uebelstände. Es ist stets möglich, diese Flächen in zwei Theile zu trennen, von denen der eine endliche Abmessungen hat, und der andere in einfachster Weise berechnet werden kann. So ist in dem Entropie-Temperatur-Diagramm die auf dem

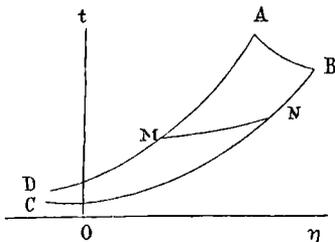


Fig. 2.

Wege AB gethane Arbeit (Fig. 2), durch die Fläche dargestellt, welche von dem Wege AB, der isometrischen Linie BC, der Linie des Druckes Null und der isometrischen Linie DA eingeschlossen ist. Die Linie des Druckes Null und die angrenzenden Theile der isometrischen Linien sind in dem Falle eines wirklichen Gases oder Dampfes bei dem gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse mehr oder weniger unbestimmt, und werden es wohl auch bleiben; für ein ideales Gas fällt die Linie des Druckes Null mit der Abscissenachse zusammen und ist eine Asymptote der isometrischen Linien. Dies kann sich indessen

beliebig verhalten, denn es ist nicht erforderlich, die ferneren Theile des Diagramms zu untersuchen. Ziehen wir eine isopiestiche Linie MN, welche AD und BC schneidet, so ist die Fläche MNCD, welche die auf MN gethane Arbeit darstellt gleich $p(v'' - v')$, wo p den Druck in MN und v'' und v' die Volume in B und A darstellen (Gl. 5). Daher wird die auf AB gethane Arbeit gleich $ABNM + p(v'' - v')$

gemeiner Beschaffenheit, welche einen wichtigen Vortheil zu Gunsten des Entropie-Temperatur-Diagramms ergibt. In thermodynamischen Problemen ist die bei bestimmter Temperatur empfangene Wärme durchaus nicht äquivalent der bei einer anderen Temperatur empfangenen Wärme. So ist beispielsweise eine Aufnahme von einer Million Calorien bei 150° ein Ding, das ganz verschieden ist von der Aufnahme einer Million Calorien bei 50° . Ein derartiger Unterschied besteht nicht bezüglich der Arbeit. Dies ist das Resultat des allgemeinen Gesetzes, dass Wärme nur von einem heisseren zu einem kälteren Körper übergehen kann, während Arbeit durch mechanische Hilfsmittel von einer Flüssigkeit auf die andere übertragen werden kann, welches auch die [319] Drucke sein mögen. Daher ist es in thermodynamischen Problemen im Allgemeinen erforderlich, zwischen den Wärmemengen, welche von dem Körper bei verschiedenen Temperaturen empfangen oder ausgegeben worden sind, zu unterscheiden, während bezüglich der Arbeit es im Allgemeinen genügend ist, den ganzen erzeugten Betrag zu wissen. Wenn daher einige Wärmeflächen und eine Arbeitsfläche in das Problem eingehen, so ist es offenbar wichtiger, dass die ersteren einen einfachen Ausdruck haben, als dass die letztere ihn besitzt. Ausserdem ist in dem sehr häufigen Falle eines Kreislaufes die Arbeitsfläche vollständig durch den Weg begrenzt, und die Gestalt der isometrischen Linien und der Nulldruck-Linie ist von keiner besonderen Wichtigkeit.

Es ist erwähnenswerth, dass die einfachste Art einer vollkommenen thermodynamischen Maschine, welche so oft in den Lehrbüchern der Thermodynamik beschrieben wird, im Entropie-Temperatur-Diagramm durch eine Figur von äusserster Einfachheit dargestellt wird, nämlich ein Rechteck, dessen Seiten den Coordinatennachsen parallel sind. So kann in Fig. 3 der Kreislauf ABCD die Reihe von Zuständen dar-

sein. In dem Volum-Druck-Diagramm können die Flächen, welche Wärme darstellen, durch eine Isotherme getheilt und in völlig ähnlicher Weise behandelt werden.

Oder wir können das Prinzip benutzen, dass für einen Weg, welcher auf derselben isodynamischen Linie beginnt und endet, die Arbeit und die Wärme gleich sind, wie aus der Integration der Gleichung (1) hervorgeht. Um daher in dem Entropie-Temperatur-Diagramm die Arbeit irgend eines Weges zu finden, können wir diesen durch eine isometrische Linie verlängern (wodurch die Arbeit nicht geändert wird), so dass er auf derselben isodynamischen Linie anfängt und endet, und dann die Wärme (statt der Arbeit) des so ausgedehnten Weges bestimmt. Dieses Verfahren ergab sich aus dem von Cazin (*Théorie élém. des Machines à Air Chaud* p. 11) und Zeuner (*Mechan. Wärmetheorie* p. 80) bei der umgekehrten Aufgabe, d. h. bei der Bestimmung der Wärme für einen Weg in dem Volum-Druck-Diagramm benutzten Methode.

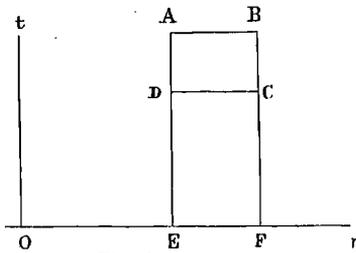


Fig. 3.

stellen, welche die Flüssigkeit in einer derartigen Maschine durchlaufen muss, wobei die eingeschlossene Fläche die gethane Arbeit darstellt, während die Fläche ABFE die vom Heizkörper bei der höchsten Temperatur AE aufgenommen, und die Fläche CDEF die an den Condensator bei der niedrigsten Temperatur DE abgegebene Wärme darstellt.

Es existirt eine andere Art der vollkommenen thermodynamischen Maschine, nämlich die mit vollkommenem Regenerator, wie sie von Rankine (Phil. Trans. 144, 140) definirt worden ist, deren Darstellung im Temperatur-Entropie-Diagramm besonders einfach wird. Der Kreislauf besteht aus zwei gleichen Graden AB und CD (Fig. 4), welche

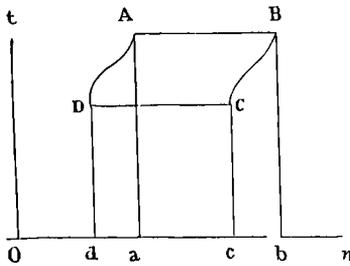


Fig. 4.

der Abscissenachse parallel sind, und zwei völlig ähnlichen Curven von beliebiger Gestalt BC und AD. Die eingeschlossene Fläche stellt die geleistete Arbeit dar und die Flächen ABba und CDdc stellen die vom Heizkörper empfangenen und an den Kühler abgegebenen Wärmemengen dar. Die Wärme, welche von der Flüssigkeit beim Übergange von B nach C an den Regenerator abgegeben,

und später der Flüssigkeit bei ihrem Übergange von D nach A wiedergegeben wird, wird durch die Flächen BCcb und DAad dargestellt.

[320] Es ist oft beim Studium einer thermodynamischen Maschine äusserst wichtig, sie mit einer vollkommenen Maschine zu vergleichen. Ein derartiger Vergleich wird offenbar sehr durch den Gebrauch einer Methode erleichtert, in welcher die vollkommene Maschine durch so einfache Gestalten dargestellt wird.

Die Methode, bei welcher die Coordinaten Volume und Drucke darstellen, hat einen gewissen Vorzug wegen des einfachen und elementaren Charakters der Begriffe, auf welche sie gestützt ist, und ihre Analogie mit Watt's Indicator hat zweifellos dazu beigetragen, sie populär zu machen. Andererseits könnte eine Methode, welche den Begriff der Entropie erfordert, dessen Existenz selbst von dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik abhängt, manchen weit hergeholt erscheinen, und Anfänger als dunkel und schwerverständlich abschrecken. Diese Unbequemlichkeit ist aber wohl mehr als aufge-

wogen durch die Vortheile einer Methode, welche den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik so anschaulich macht und ihm einen so klaren und elementaren Ausdruck giebt. Die Thatsache, dass die verschiedenen Zustände einer Flüssigkeit durch die verschiedenen Punkte einer Ebene so dargestellt werden können, dass die Ordinaten die Temperaturen versinnlichen, dass die von der Flüssigkeit aufgenommene oder abgegebene Wärme durch die Flächen dargestellt werden, welche von der Linie der Zustandsänderungen des Körpers, den Ordinaten ihrer Endpunkte und der Abscissenachse begrenzt werden, — diese Thatsache so umständlich ihr Ausdruck in Worten sein mag, ist eine, welche dem Auge ein klares Bild bietet, und welche vom Geiste leicht erfasst und behalten wird. Sie ist aber nichts als eine geometrische Darstellung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie in seiner Anwendung auf Flüssigkeiten, in einer Gestalt, welche für den Gebrauch ungemein bequem ist, und aus welcher, wenn nöthig, der analytische Ausdruck desselben Gesetzes ohne Weiteres abgeleitet werden kann. Wenn es daher für den Zweck des Unterrichtes und dergleichen wichtiger ist, den Lernenden mit dem zweiten Hauptsatz vertraut zu machen als seine Aufstellung so lange als möglich aufzuschieben, so kann der Gebrauch des Entropie-Temperatur-Diagramms als ein nützliches Hilfsmittel zur Popularisirung dieser Wissenschaft dienen.

Die vorstehenden Betrachtungen sind der Hauptsache nach von allgemeinem Charakter und von der Natur des Stoffes, auf welchen die graphische Methode angewendet wird, unabhängig. Von derselben hängen indessen die Formen der isometrischen, isopiesticen und isodynamischen Linien im Entropie-Temperatur-Diagramm und die der isentropischen, isothermischen und isodynamischen Linien im Volum-Druck-Diagramm ab. Da die Bequemlichkeit der Methode im hohen Maasse von der Leichtigkeit abhängt, mit welcher diese Linien gezogen werden können, und von den Besonderheiten der Flüssigkeiten, deren Eigenschaften in dem Diagramm dargestellt werden, so ist es wünschenswerth, die fraglichen Methoden in einigen ihrer wichtigsten Anwendungen zu vergleichen. Wir beginnen mit dem Falle eines vollkommenen Gases.

Vollkommenes Gas.

Ein vollkommenes oder ideales Gas kann als ein Gas definiert werden, bei welchem das Produkt von Volum und Druck für eine bestimmte Gasmenge der Temperatur proportional ist, und dessen Energie gleichfalls der Temperatur proportional ist, d. h.

$$\begin{aligned} p v &= a t & (A)^1 \\ \varepsilon &= c t & (B) \end{aligned}$$

Die Bedeutung der Constanten a ist durch die Gleichung (A) hinreichend klargestellt. Die Bedeutung von c kann durch Differentiation der Gleichung (B) und Vergleichung des Ergebnisses

$$d\varepsilon = c dt$$

mit den allgemeinen Gleichungen (1) und (2), nämlich

$$d\varepsilon = dH - dW, \quad dW = p dv$$

anschaulicher gemacht werden. Ist $dv = 0$, so ist $dW = 0$ und $dH = c dt$ d. h.

$$\left(\frac{dH}{dt}\right)_v = c^2 \quad (c)$$

d. h. c ist die Wärmemenge welche erforderlich ist, die Temperatur des Körpers um einen Grad bei constantem Volum zu erhöhen. Es ist zu bemerken, dass bei der Betrachtung verschiedener Mengen desselben Gases a und c der Menge proportional sind, und $\frac{c}{a}$ constant ist, und

dass der Werth von $\frac{c}{a}$ bei verschiedenen Gasen in dem Verhältniss ihrer spezifischen Wärmen bei constantem Volum, bezogen auf gleiche Volume der Gase, steht.

Mittelst der Gleichungen (A) und (B) können wir p und t aus der allgemeinen Gleichung

$$d\varepsilon = t d\eta - p dv$$

eliminiren, wodurch sie übergeht in

$$\frac{d\varepsilon}{\varepsilon} = \frac{1}{c} d\eta - \frac{a}{c} \frac{dv}{v}$$

oder integrirt

$$\log \varepsilon = \frac{\eta}{c} - \frac{a}{c} \log v \quad (D)$$

1) In dieser Abhandlung gelten alle mit arabischen Zahlen bezeichneten Gleichungen für beliebige Körper (welche der Bedingung gleichförmigen Druckes und gleichförmiger Temperatur unterworfen sind), während die mit kleinen Anfangsbuchstaben bezeichneten für beliebige Mengen vollkommener Gase gelten, wie sie oben defnirt sind (natürlich unter den gleichen Bedingungen).

2) Ein dem Differentialcoefficienten beigeschriebener Indexbuchstabe ist in dieser Abhandlung benutzt, um die bei der Differentiation constant bleibende Grösse zu bezeichnen.

3) Benutzen wir den Buchstaben e , um die Basis der natürlichen Logarithmen zu bezeichnen, so kann die Gleichung (D) auch in der Form

[322] Die Integrationsconstante wird Null, wenn wir für den Zustand, wo das Volum und die Energie gleich Eins sind, die Entropie gleich Null setzen.

Alle anderen Gleichungen, welche zwischen v , p , t , ϵ und η bestehen, können aus den drei unabhängigen Gleichungen (A), (B), (D) abgeleitet werden. Eliminiren wir ϵ von (B) und (D), so haben wir

$$\eta = a \log v + c \log t + c \log c \quad (\text{E})$$

Eliminiren wir v aus (A) und (E), so folgt

$$\eta = (a + c) \log t - a \log p + c \log c + a \log a \quad (\text{F})$$

Durch Elimination von t aus (A) und (E) haben wir

$$\eta = (a + c) \log v + c \log p + c \log \frac{c}{a} \quad (\text{G})$$

Ist v constant, so wird Gleichung (E)

$$\eta = c \log t + \text{const.}$$

d. h. die isometrischen Linien im Entropie-Temperatur-Diagramm sind logarithmische Curven von identischer Form, welche bei geändertem v sich parallel der η -Achse verschieben. Ist p constant, so wird Gleichung (F)

$$\eta = (a + c) \log t + \text{const.}$$

so dass die isopiesticischen Linien in diesem Diagramm ähnliche Eigenschaften haben. Diese Identität der Form vermindert ungemein die Arbeit, eine erhebliche Menge dieser Curven zu zeichnen. Denn wird eine dünne Pappe in der Gestalt von einer derselben ausgeschnitten, so kann sie als Muster oder Lineal dienen, um alle in demselben System zu ziehen.

Die isodynamischen Linien sind in diesem Diagramm Gedare (Gl. B.)

Um in dem Volum-Druck-Diagramm die isothermischen und isentropischen Linien zu erhalten, machen wir in den Gleichungen (A) und (G) t , resp. η constant, wodurch sich diese auf die wohlbekannten Gleichungen dieser Curven reduciren:

$$\begin{aligned} pv &= \text{const.} \\ p^c v^{a+c} &= \text{const.} \end{aligned}$$

$$\epsilon = e \frac{\eta}{c} v^{-\frac{a}{c}}$$

geschrieben werden. Dies kann als die thermodynamische Grundgleichung eines idealen Gases angesehen werden Vgl. die erste Note S. 3. Es ist zu bemerken, dass durch die Annahme einer solchen Gasmenge, dass eine der Constanten a oder c gleich Eins wird, als des Körpers, auf welchen die Buchstaben sich beziehen, keine wirkliche Einbusse an Allgemeinheit bedingt werden würde.

Die Gleichung der isodynamischen Linien ist natürlich dieselbe, wie die der isothermischen. Keines von diesen Liniensystemen besitzt die Eigenthümlichkeit der Formidentität, vermöge deren die Systeme der isometrischen und isopiesticischen Linien so leicht im Entropie-Temperatur-Diagramm zu zeichnen sind.

[323]

Condensirbare Dämpfe.

Nunmehr soll der Fall von Körpern, welche vom flüssigen Zustand in den gasförmigen übergehen, betrachtet werden. Es ist gebräuchlich, anzunehmen, dass wenn ein solcher Körper genügend überhitzt wird, er sich dem Zustande eines vollkommenen Gases nähert. Wenn wir daher in dem Entropie-Temperatur-Diagramm eines solchen Körpers Systeme von isometrischen, isopiesticischen und isodynamischen Linien für ein vollkommenes Gas mit den geeigneten Werthen der Constanten a und c ziehen, so werden diese Asymptoten der wahren isometrischen, u. s. w. Linien des Dampfes sein, und werden in vielen Fällen nicht sehr von ihnen in dem Theil des Diagramms abweichen, welcher Dampf unvermischt mit Flüssigkeit darstellt, ausser in der Nachbarschaft der Sättigungcurve. In dem Volum-Druck-Diagramm desselben Körpers werden die isothermischen, isentropischen und isodynamischen Linien für ein vollkommenes Gas mit denselben Werthen von a und c die gleiche Beziehung zu den wahren Isothermen u. s. w. zeigen.

In dem Theil des Diagramms, welcher ein Gemenge von Dampf und Flüssigkeit darstellt, werden die isopiesticischen und isothermischen Linien identisch, da der Druck von der Temperatur allein abhängig ist. In beiden Diagrammen, welche wir vergleichen, sind sie gerade und der Abscissenachse parallel. Die Gestalt der isometrischen und isodynamischen Linien im Entropie-Temperatur-Diagramm, sowie der isentropischen und isodynamischen Linien im Volum-Druck-Diagramm hängt von der Natur der Flüssigkeit ab, und kann wahrscheinlich nicht durch einfache Gleichungen dargestellt werden. Die nachstehende Eigenschaft macht es leicht, gleichabständige Systeme dieser Linien zu construiren: jedes derartige System theilt jede isothermische (isopiesticische) Linie in gleiche Theile.

Es bleibt der Theil des Diagramms zu betrachten übrig, welcher den Körper in völlig flüssigem Zustande darstellt. Die wesentlichste charakteristische Eigenschaft dieses Zustandes ist, dass das Volum sehr nahe constant ist, so dass die Aenderungen desselben im Allgemeinen unbemerkt werden, wenn sie graphisch in demselben Mass-

stabe dargestellt werden, welcher für das Volum des Körpers im Dampfzustande benutzt worden ist, und die Aenderungen des Volums sowie die entsprechenden Aenderungen der damit zusammenhängenden Grössen können, wie es gewöhnlich auch geschieht, neben den Aenderungen derselben Grössen im Dampfzustande vernachlässigt werden.

Wir wollen demgemäss die gebräuchliche Annahme machen, dass v constant ist, und nachsehen, wie die allgemeinen Gleichungen (1), (2), (3) und (4) hierdurch beeinflusst werden. Wir haben zunächst

$$\begin{array}{l} \text{daher} \\ \text{und} \\ \text{Fügen wir hinzu} \end{array} \quad \begin{array}{l} dv = 0 \\ dW = 0 \\ d\varepsilon = t d\eta. \\ dH = t d\eta, \end{array}$$

[324] so werden diese vier Gleichungen offenbar den drei unabhängigen Gleichungen (1), (2), (3) nebst der eben gemachten Annahme äquivalent sein. Für eine Flüssigkeit wird daher ε statt einer Function von zwei Grössen v und η eine Function von η allein werden; ebenso ist t eine Function von η allein, da t gleich dem Differentialcoefficient der Function ε ist: d. h. der Werth einer der drei Grössen t , ε und η genügt, um die beiden anderen zu bestimmen. Ausserdem ist der Werth von v ohne Bezug auf die Werthe von t , ε und η bestimmt (solange diese Werthe die Grenzen der für Flüssigkeiten möglichen Werthe nicht überschreiten), während p in die Gleichungen nicht eingeht, d. h. jeden beliebigen Werth (innerhalb gewissen Grenzen) haben kann, ohne die Werthe von t , ε , η oder v zu beeinflussen. Aendert der Körper seinen augenblicklichen Zustand, wobei er beständig flüssig bleibt, so ist der Werth von W für solch eine Aenderung Null und H ist durch den Werth einer der drei Grössen t , ε und η bestimmt. Es wird daher für die Beziehungen zwischen t , ε , η und H eine graphische Darstellung gesucht; eine Methode, bei welcher als Coordinaten des Diagramms Volum und Druck benutzt werden, ist in diesem besonderen Falle völlig unbrauchbar, indem v und p von den fünf Functionen des Zustandes des Körpers v , p , t , ε und η gerade die einzigen sind, welche weder zu einander, noch zu den drei anderen Grössen, noch endlich zu den Grössen W und H eine Beziehung haben¹⁾. Die Werthe von v und p bestimmen thatsächlich nicht den Zustand einer incompressiblen Flüssigkeit; — die Werthe von t , ε und

¹⁾ Das heisst v und p haben keine durch Gleichungen ausdrückbare Beziehung zu den anderen Grössen; indessen kann p nicht kleiner sein, als eine bestimmte Function von t .

η bleiben noch unbestimmt, so dass durch jeden Punkt des Volum-Druck-Diagramms, welcher die Flüssigkeit darstellt, eine unbegrenzte Zahl von isothermischen, isentropischen und isodynamischen Linien (im Allgemeinen) gehen muss. Der Charakter dieses Theils des Diagramms ist folgender: Die Zustände der Flüssigkeit werden durch eine der Grundaxe parallele Gerade dargestellt, und die isothermischen, isodynamischen und isentropischen Linien, welche das Gebiet der theilweisen Verdampfung durchkreuzen und diese Gerade treffen, wenden sich aufwärts und folgen ihrem Laufe¹⁾.

Im Entropie-Temperatur-Diagramm sind die Beziehungen von t , ε und η deutlich sichtbar. Die Linie des flüssigen Zustandes ist eine Curve AB (Fig. 5), welche durch die Beziehung zwischen t und η bestimmt ist. Diese Curve ist gleichfalls eine [325] isometrische Linie. Jeder Punkt derselben entspricht einem bestimmten Werthe von Volum, Temperatur, Entropie und Energie. Letztere ist durch die isodynamischen Linien $E_1 E_1, E_2 E_2$, u. s. w. angegeben, welche die Linie der theilweisen Verdampfung durchkreuzen und in der Linie des flüssigen Zustandes enden. (In diesem Diagramm wenden sie sich nicht und folgen dieser Linie nicht.) Geht der Körper unter Wahrung seines flüssigen Zustandes von einem Zustande zum anderen, so von M zu N

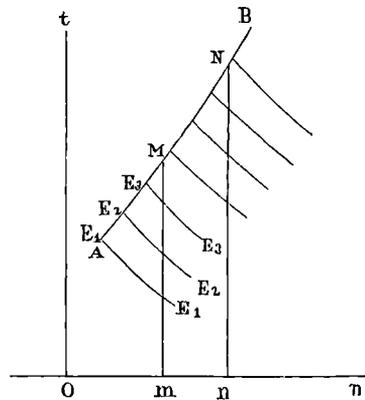


Fig 5.

in der Figur über, so wird, wie gewöhnlich, die Wärme durch die Fläche MNnM dargestellt. Dass die gethane Arbeit Null ist, erhellt aus dem Umstande, dass die Linie AB eine isometrische ist. Nur die isopiëstischen Linien liegen in diesem Diagramm, in der Linie des flüssigen Zustandes übereinander, indem sie, wo sie auf diese Linie treffen, sich abwärts wenden, und ihrem Laufe folgen, sodass für jeden Punkt dieser Linie der Druck unbestimmt ist. Dies be-

1) Alle diese Schwierigkeiten werden natürlich beseitigt, wenn die Volumunterschiede der Flüssigkeit bei verschiedenen Temperaturen im Volum-Druck-Diagramm sichtbar gemacht werden. Dies kann auf verschiedene Weise geschehen, unter anderem durch die Wahl einer hinreichend grossen Menge der Flüssigkeit als des Körpers, auf welchen sich v u. s. w. bezieht. Wenn wir dies aber thun, müssen wir offenbar die Möglichkeit aufgeben, den Körper auf demselben Diagramm im Dampfzustande darzustellen, ohne dessen Dimensionen enorm gross zu machen.

dingt indessen keine Unbequemlichkeit in dem Diagramm, da hierdurch einfach die Thatsache ausgedrückt wird, dass in diesem Falle, wenn auch alle die Grössen v , t , ε und η bestimmt sind, der Druck es nicht ist.

Diagramm, in welchem die isometrischen, isopiesticen, isothermischen, isodynamischen und isentropischen Linien eines vollkommenen Gases alle Gerade sind.

Es giebt viele Fälle, in denen es wichtiger ist, dass die Zeichnung der Linien gleichen Volums, Druckes, gleicher Temperatur, Energie und Entropie leicht ausführbar ist, als dass die Arbeit oder Wärme in der einfachsten Weise dargestellt werden. In diesem Falle kann es zweckmässig sein, die Bedingung, dass der Massstab (γ) der Arbeit und Wärme constant sein soll, aufzugeben, falls es hierdurch möglich ist, eine grössere Einfachheit in der Gestalt der eben erwähnten Linien zu erreichen.

Im Falle eines vollkommenen Gases sind die drei Beziehungen zwischen den Grössen v , p , t , ε und η S. 5 durch die Gleichungen (A), (B) und (D) gegeben. Diese Gleichungen können leicht in die drei folgenden umgewandelt werden:

$$\log p + \log v - \log t = \log a \quad (\text{H})$$

$$\log \varepsilon - \log t = \log c \quad (\text{I})$$

$$\eta - c \log \varepsilon - a \log v = 0 \quad (\text{J})$$

so dass die drei Beziehungen zwischen den Grössen $\log v$, $\log p$, $\log t$, $\log \varepsilon$ und η durch lineare Gleichungen ausgedrückt sind, und es möglich wird, die fünf Systeme von Linien sämtlich in demselben Diagramm als Gerade darzustellen, wobei die Entfernungen der isometrischen Linien den Unterschieden [326] der Logarithmen der Volume, die Entfernungen der isopiesticen Linien proportional den Unterschieden der Logarithmen der Drucke sind; ähnlich verhält es sich mit den isothermischen und isodynamischen Linien, — nur die Entfernungen der isentropischen Linien sind einfach den Unterschieden der Entropie selbst proportional.

Der Massstab der Arbeit und Wärme ändert sich in einem solchen Diagramm umgekehrt wie die Temperatur. Denn nehmen wir Systeme von isentropischen und isothermischen Linien durch das Diagramm für kleine gleiche Unterschiede der Temperatur und der Entropie gezogen an, so werden die isentropischen Linien gleiche Abstände haben, während die der isothermen Linien umgekehrt proportional der Temperatur sich ändern werden, und die kleinen Vierecke, in welche das Diagramm getheilt ist, werden sich in demselben Verhältniss, γ proportional zu $\frac{1}{t}$, ändern. (Vgl. S. 6.)

Bisher ist indessen die Form des Diagramms noch nicht vollständig bestimmt. Dies kann auf verschiedene Art geschehen; sind z. B. x und y die rechtwinkligen Coordinaten, so können wir setzen

$$\begin{cases} x = \log v \\ y = \log p \end{cases} \text{ oder } \begin{cases} x = \eta \\ y = \log t \end{cases} \text{ oder } \begin{cases} x = \log v \\ y = \eta \end{cases} \text{ etc.}$$

Oder wir können die Bedingung stellen, dass in dem Diagramm die Logarithmen des Volums, des Druckes und der Temperatur in gleichem Massstabe dargestellt werden. (Die Logarithmen der Energie haben nothwendig denselben Massstab, wie die der Temperatur.) Das würde erfordern, dass die isometrischen, isopiesticen und isothermischen Linien einander unter 60° schneiden.

Der allgemeine Charakter aller dieser Diagramme, welche von einander durch Parallelprojection abgeleitet werden können, möge in dem Falle, dass $x = \log v$ und $y = \log p$ ist, erläutert werden.

Durch einen Punkt A (Fig. 6) eines solchen Diagramms sei die isometrische Linie $v v'$, die isopiestiche $p p'$, die isothermische $t t'$ und die isentropische $\eta \eta'$ gezogen. Die Linien $p p'$ und $v v'$ sind natürlich den Achsen parallel. Ferner ist nach Gleichung (H)

$$\text{tang } t A p = \left(\frac{dy}{dx} \right)_t = \left(\frac{d \log p}{d \log v} \right)_t = -1$$

und nach (G)

$$\text{tang } \eta A p = \left(\frac{dy}{dx} \right)_\eta = \left(\frac{d \log p}{d \log v} \right)_\eta = -\frac{c+a}{c}$$

[327] Ziehen wir daher eine andere isometrische Linie, welche $\eta \eta'$, $t t'$ und $p p'$ in B, C und D schneidet, so ist

$$\frac{BD}{CD} = \frac{c+a}{c}, \quad \frac{BC}{BD} = \frac{a}{c}, \quad \frac{CD}{BC} = \frac{c}{a}$$

Daher wird in den Diagrammen für verschiedene Gase $CD:BC$ proportional der auf gleiche Volume bezogenen spezifischen Wärme bei constantem Volum.

Da die auf diese Weise gemessene spezifische Wärme wahrscheinlich für die meisten einfachen Gase den gleichen Werth hat, werden die isentropischen Linien in derartigen Diagrammen für die meisten einfachen Gase gleiche Neigung zeigen. Diese Neigung kann leicht nach einem Verfahren gefunden werden, welches von allen Einheiten der Messung unabhängig ist, da

$$BC : CD = \left(\frac{d \log p}{d \log v} \right)_\eta : \left(\frac{d \log p}{d \log v} \right)_t = \left(\frac{dp}{dv} \right)_\eta : \left(\frac{dp}{dv} \right)_t$$

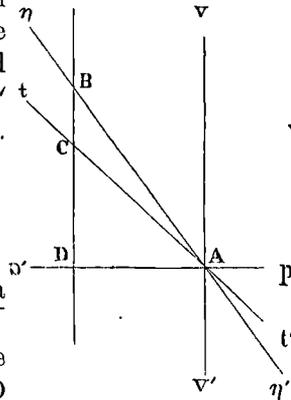


Fig. 6.

d. h. $BD : CD$ ist gleich dem Quotienten des Coefficienten der Elasticität unter der Bedingung, dass keine Wärme entweicht, dividirt durch den Elasticitätscoefficienten bei constanter Temperatur. Dieser Quotient wird für einfache Gase gewöhnlich zu 1.408 oder 1.421 angegeben. Da $CA : CD = \sqrt{2} = 1.414$, so ist (für einfache Gase) BD nahezu gleich CA , welche Beziehung bei der Construction des Diagramms von Nutzen sein kann.

Bezüglich zusammengesetzter Gase scheint die Regel zu sein, dass die spezifische Wärme (bei constantem Volum und bezogen auf gleiche Volume) sich zu der spezifischen Wärme eines einfachen Gases umgekehrt verhält, wie das Volum der Verbindung zu dem Volum der (gasförmig gedachten) Bestandtheile, d. h. dass der Werth von $BC : CD$ für ein zusammengesetztes Gas sich zu dem Werth von $BC : CD$ für ein einfaches Gas verhält, wie das Volum der Verbindung zu dem der Bestandtheile. Vergleichen wir daher die (nach dieser Methode entworfenen) Diagramme für ein einfaches und ein zusammengesetztes Gas, wobei die Entfernung DA und daher CD in beiden die gleiche ist, so wird sich BC in dem Diagramm des zusammengesetzten Gases zu BC in dem Diagramm des einfachen sich verhalten, wie das Volum der Verbindung zu dem der Bestandtheile.

Obwohl die Neigung der isentropischen Linien von der Menge des betrachteten Gases unabhängig ist, so wird das Verhältniss der Zunahme von η mit dieser Menge variiren. Was das Verhältniss der Zunahme von t anlangt, so ist es offenbar, dass, wenn das ganze Diagramm durch isopiestiche und isometrische gleichabständige Linien in Quadrate getheilt wird, und isotherme Linien als Diagonalen dieser Quadrate gezogen werden, dass dann die Volume der isometrischen Linien, die Drucke der isopiestiche und die Temperaturen der isothermischen Linien alle geometrische Reihen bilden werden, und dass in allen diesen Reihen das Verhältniss zweier angrenzenden Glieder das gleiche sein wird.

[328] Die Eigenschaften der nach den anderen auf S. 21 erwähnten Methoden erhaltenen Diagramme weichen nicht wesentlich von den eben beschriebenen ab. Wenn wir z. B. in einem dieser Diagramme eine isentropische, eine isothermische und eine isopiestiche Linie durch einen beliebigen Punkt legen, und diese eine isometrische Linie schneiden, welche nicht durch denselben Punkt geht, so wird das Verhältniss der Abschnitte der isometrischen Linie den Werth haben, welchen wir oben für $BC : CD$ gefunden haben.

Bei der Behandlung der Dämpfe kann es bequem sein, Diagramme zu benutzen, in welchen $x = \log v$ und $y = \log p$, oder

in welchen $x = \eta$ und $y = \log t$; jedoch werden die nach diesen Methoden entworfenen Diagramme offenbar von einander gänzlich verschieden sein. Es ist zu bemerken, dass beide Methoden zu denen gehören, welche Methoden mit bestimmtem Massstab für Arbeit und Wärme genannt werden können, d. h. der Werth von γ ist in allen Theilen des Diagramms unabhängig von den Eigenschaften der betrachteten Flüssigkeit. Bei der ersten Methode ist $\gamma = \frac{1}{e^{x+y}}$, in der zweiten $\gamma = \frac{1}{c^y}$. In dieser Rücksicht haben die Methoden einen Vorzug vor vielen anderen. Machen wir beispielsweise $x = \log v$, $y = \eta$, so hängt der Werth von γ in den verschiedenen Gebieten des Diagramms von den Eigenschaften der Flüssigkeit ab, und wird wahrscheinlich in keinem Falle, ausgenommen dem eines vollkommenen Gases, nach irgend einem einfachen Gesetze sich ändern.

Die Bequemlichkeiten der Entropie-Temperatur-Methode erweisen sich als in annähernd gleichem Grade der Methode zukommend, in welcher die Coordinaten gleich der Entropie und dem Logarithmus der Temperatur gemacht werden. Der Bestimmung der Wärme und Arbeit in einem nach der letzteren Methode gebildeten Diagramm haftet kein erheblicher Nachtheil wegen der Veränderlichkeit des Massstabes, in welchem sie dargestellt sind, an, da diese Veränderlichkeit einem so einfachen Gesetze folgt. Es kann oft nützlich sein, daran zu erinnern, dass ein solches Diagramm in ein Entropie-Temperatur-Diagramm durch eine senkrechte Zusammenschiebung oder Ausdehnung übergeführt werden kann, so dass die Entfernungen der isothermischen Linien den Temperaturunterschieden proportional werden. So kann man, wenn man die Arbeit oder Wärme des Kreislaufes ABCD (Fig. 7) zu

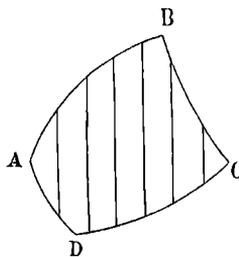


Fig. 7.

finden wünscht, eine Anzahl von gleichabständigen Ordinaten (isentropischen Linien) wie zur Bestimmung der eingeschlossenen Fläche ziehen, und für jede der Ordinaten die Unterschiede der Temperaturen, bei welcher sie den Kreislauf treffen, bestimmen. Diese Temperaturunterschiede werden gleich der Länge der Segmente sein, welche der entsprechende Kreislauf im Entropie-Temperatur-Diagramm an einem entsprechenden System gleichabständiger Ordinaten bildet, und können benutzt werden, um die [329] Fläche des Kreislaufes in dem Entropie-Temperatur-Diagramm, d. h. die gewünschte Arbeit oder Wärme zu berechnen. Wir können die Arbeit eines Weges durch Anwendung desselben Verfahrens auf einen Kreislauf berechnen, welcher aus diesem Wege, der isometrischen Linie

des Endzustandes, der Linie des Druckes Null (oder einer isopiesticischen Linie, siehe d. Anmerkung S. 11), und der isometrischen Linie des Anfangszustandes besteht. Auch können wir die Wärme eines Weges durch Anwendung desselben Verfahrens auf einen Umkreis aus dem Wege, den Ordinaten der Endpunkte und der Linie des absoluten Nullpunktes finden. Dass diese Linie in unendlicher Ferne liegt, bedingt keine Schwierigkeit. Die Längen der Ordinaten im Entropie-Temperatur-Diagramm, welche wir brauchen, sind durch die Temperaturen der Punkte gegeben, welche (in beiden Diagrammen) durch gleichabständige Ordinaten bestimmt werden.

Die auf S. 17 dargelegten Eigenschaften des Theiles des Entropie-Temperatur-Diagramms, welcher ein Gemenge von Dampf und Flüssigkeit darstellt, werden offenbar durch den Umstand nicht geändert, dass die Ordinaten den Logarithmen der Temperaturen, statt einfach den Temperaturen proportional gemacht werden.

Die Darstellung der spezifischen Wärme in dem fraglichen Diagramm ist besonders einfach. Die spezifische Wärme eines Stoffes bei constantem Volum oder constantem Druck kann als der Werth von

$$\left(\frac{dH}{dt}\right)_v \text{ oder } \left(\frac{dH}{dt}\right)_p \text{ d. h. } \left(\frac{d\eta}{d\log t}\right)_v \text{ oder } \left(\frac{d\eta}{d\log t}\right)_p$$

für eine gegebene Menge des Stoffes dargestellt werden. Zeichnen wir daher ein Diagramm mit $x = \eta$ und $y = \log t$ für diejenige Menge des Stoffes, welche zur Bestimmung der spezifischen Wärme dienen soll, so sind die Tangenten der Winkel, welche von den isometrischen und den isopiesticischen Linien mit den Ordinaten des Diagramms gebildet werden, gleich den spezifischen Wärmen des Stoffes für constantes Volum, resp. constanten Druck. Zuweilen wird statt der Bedingung constanten Volums oder constanten Druckes irgend eine andere Bedingung bei der Bestimmung der spezifischen Wärme benutzt. In allen Fällen wird diese Bedingung durch eine Linie im Diagramm dargestellt sein, und die Tangente des Winkels, welchen diese Linie mit einer Ordinate macht, wird gleich der so definirten spezifischen Wärme sein. Ist das Diagramm für eine andere Menge des Stoffes gezeichnet, so wird die spezifische Wärme für constantes Volum, constanten Druck oder irgend eine andere Bedingung gleich der Tangente des entsprechenden Winkels im Diagramm sein, multiplicirt mit dem Verhältniss der Menge des Stoffes, für welche die spezifische Wärme zu bestimmen ist, zu der Menge, für welche das Diagramm gezeichnet ist¹⁾.

¹⁾ Aus dieser allgemeinen Eigenschaft des Diagramms lässt sich seine Beschaffenheit im Falle eines vollkommenen Gases unmittelbar ableiten.

[330]

Das Volum-Entropie-Diagramm.

Die Darstellungsweise, in welcher die Coordinaten des Punktes im Diagramm gleich dem Volum und der Entropie des Körpers gemacht werden, bieten gewisse charakteristische Eigenschaften dar, welche eine einigermassen eingehende Untersuchung verdienen, und für einige Zwecke ihr einen wesentlichen Vorzug vor allen anderen Methoden geben. Wir können einige dieser Vorzüge aus der einfachen und symmetrischen Form voraussehen, welche die Grundgleichungen der Thermodynamik annehmen, wenn Volum und Entropie als unabhängige Veränderliche gewählt werden, nämlich:¹⁾

$$p = - \frac{d\varepsilon}{dv} \quad (11)$$

$$t = \frac{d\varepsilon}{d\eta} \quad (12)$$

$$dW = p dv$$

$$dH = t d\eta$$

Eliminiren wir p und t , so haben wir

$$dW = - \frac{d\varepsilon}{dv} dv \quad (13)$$

$$dH = \frac{d\varepsilon}{d\eta} d\eta \quad (14)$$

Die geometrischen Beziehungen, welche diesen Gleichungen entsprechen, sind in dem Volum-Entropie-Diagramm äusserst einfach. Um unsere Vorstellungen festzulegen, soll die Volumachse horizontal und die Entropieachse senkrecht liegen, indem das Volum nach rechts, und die Entropie nach aufwärts zunimmt. Dann ist der negativ genommene Druck gleich dem Verhältniss des Energieunterschieds zum Volumunterschiede zweier auf einander folgenden Punkte in derselben Horizontalen, und die Temperatur ist gleich dem Verhältniss des Energieunterschiedes zum Entropieunterschiede in zwei sich folgenden Punkten derselben Senkrechten. Oder, wenn eine Reihe von isodynamischen Linien für gleiche, verschwindend kleine Energieunterschiede gezogen wird, so wird jede Reihe von Horizontalen in Stücke geschnitten werden, welche dem Druck umgekehrt proportional sind, und jede Reihe von Senkrechten in Stücke, welche den Temperaturen umgekehrt proportional sind. Aus den Gleichungen (13) und (14) ersehen wir, dass

¹⁾ Vgl. S. 2, Gl. (2), (3) und (4). Im Allgemeinen werden in dieser Abhandlung bei den Differentialcoefficienten diejenigen Grössen, welche constant bleiben sollen, durch einen beigeschriebenen Buchstaben namhaft gemacht. In dieser Discussion des Volum-Entropie-Diagramms sind indessen v und η überall als die unabhängig Veränderlichen gedacht, und der beigeschriebene Buchstabe ist fortgelassen.

für eine Bewegung parallel der Volumachse die empfangene Wärme gleich Null, und die Arbeit gleich der Abnahme der Energie ist, während für [331] eine Bewegung parallel der Entropieachse die gethane Arbeit gleich Null und die empfangene Wärme gleich der Zunahme der Energie ist. Diese beiden Sätze gelten sowohl für Wege von verschwindender, wie von endlicher Länge. Im Allgemeinen ist die Arbeit für jedes Element eines Weges gleich dem Produkt des Druckes in diesem Theil des Diagramms in die horizontale Projektion des Wegelementes, und die aufgenommene Wärme proportional dem Produkt der Temperatur in die vertikale Projektion des Weges.

Wünscht man den Werth der Integrale $\int p dv$ und $\int t d\eta$, welche die Arbeit und Wärme eines Weges darstellen, durch Messungen am Diagramm zu ermitteln, oder wünscht man ihre angenäherten Werthe schnell mit dem Auge zu schätzen, oder wünscht man nur ihre Bedeutung durch ein Diagramm zu erläutern: in jedem Falle hat das gegenwärtig betrachtete Diagramm den Vortheil, dass es die Differentiale dv und $d\eta$ einfacher und klarer darstellt, als jedes andere.

Wir können aber auch die Arbeit und Wärme eines Weges mittelst einer Integration über eine Fläche ermitteln, nämlich mittelst der Formeln auf S. 8.

$$W^c = H^c = \sum^c \frac{1}{\gamma} \delta A$$

$$W^s = \sum^{[s, v'', p^0, v']} \frac{1}{\gamma} \delta A$$

$$H^s = \sum^{[s, \gamma'', t^0, \gamma']} \frac{1}{\gamma} \delta A$$

Was die Integrationsgrenzen in diesen Formeln anlangt, so schon wir, dass für die Arbeit eines Weges, welcher nicht ein Kreislauf ist, die Grenzen aus dem Wege, der Nulldrucklinie und zwei Senkrechten bestehen, und dass für die Wärme des Weges die Grenzlinie sich aus dem Wege, der Linie des absoluten Nullpunktes und zwei Horizontalen zusammensetzt.

Das Zeichen von γ , sowie das von δA ist unbestimmt, solange wir nicht entscheiden, in welcher Richtung die Fläche umschrieben werden soll, um positiv genannt zu werden; wir wollen eine Fläche positiv nennen, wenn sie in der Richtung des Uhrzeigers umschrieben worden ist. Diese Wahl wird, wie wir später sehen werden, im Verein mit den über die Lage der Volum- und Entropieachse getroffenen Bestimmungen, das Zeichen von γ in den meisten Fällen positiv ergeben.

Der Werth von γ hängt in einem nach dieser Methode gebildeten Diagramm von den Eigenschaften des Körpers ab, auf welchen es sich bezieht. In dieser Hinsicht ist dies Verfahren von allen anderen verschieden, welche [332] in dieser Abhandlung im Einzelnen discutirt worden sind. Es ist leicht, einen Ausdruck für γ zu finden, welcher nur von der Aenderung der Energie abhängt, indem wir den Flächeninhalt und die Arbeit oder Wärme für einen verschwindend kleinen rechtwinkligen Kreislauf vergleichen, dessen Seiten den Achsen parallel sind.

Es sei $N_1 N_2 N_3 N_4$ (Fig. 8) ein solcher Kreislauf, der in der Reihe der Ziffern beschrieben sei, so dass die Fläche positiv ist. Ferner sei $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3, \epsilon_4$, die Energie an den vier Ecken. Die in den vier Seiten geleistete Arbeit ist der Reihe nach, wenn von N_1 begonnen wird, gleich $\epsilon_1 - \epsilon_2, 0, \epsilon_3 - \epsilon_4, 0$: die Gesamtarbeit beträgt demnach für den rechtwinkligen Kreislauf

$$\epsilon_1 - \epsilon_2 + \epsilon_3 - \epsilon_4$$

Da nun das Rechteck unbegrenzt klein ist, so wird, wenn wir die Seiten dv und $d\eta$ nennen, der obige Ausdruck äquivalent

$$- \frac{d^2 \epsilon}{dv d\eta} dv d\eta$$

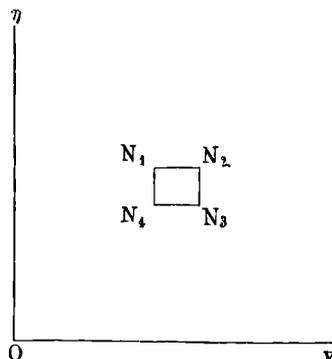


Fig. 8.

Dividiren wir durch die Fläche $dv d\eta$ und schreiben $\gamma_{v,\eta}$ für den Massstab der Arbeit und Wärme in einem derartigen Diagramm, so haben wir

$$\frac{1}{\gamma_{v,\eta}} = - \frac{d^2 \epsilon}{dv d\eta} = \frac{dp}{d\eta} = - \frac{dt}{dv} \quad (15)$$

Die beiden letzten Ausdrücke für $\frac{1}{\gamma_{v,\eta}}$ zeigen, dass der Werth von $\gamma_{v,\eta}$ in den verschiedenen Theilen des Diagramms sich proportional den Stücken erweist, in welche senkrechte Linien durch eine Schaar von gleichabständigen isopiesticischen Linien zerschnitten werden, und ebenso proportional den Theilen, in welche horizontale Linien durch eine Schaar von gleichabständigen isothermischen Linien getheilt werden. Diese Ergebnisse könnten auch unmittelbar aus dem Satze auf S. 6 abgeleitet werden.

Da in fast allen Fällen der Druck eines Körpers zunimmt, wenn

er ohne Volumänderung Wärme aufnimmt, so ist $\frac{dp}{d\eta}$ im Allgemeinen positiv, und ebenso $\gamma_{v,\eta}$ unter den betreffs der Achsenrichtungen und der Definition einer positiven Fläche gemachten Annahmen (S. 25 u. 27).

Bei der Bestimmung der Arbeit oder Wärme kann es oft von Nutzen sein, das Diagramm auf eines von constantem Massstabe für Wärme und Arbeit zu reduciren. Wird nun das Diagramm so deformirt, [333] dass jeder Punkt in derselben Senkrechten bleibt, sich in derselben aber so bewegt, dass alle isopiesticischen Linien gerade und horizontal werden, und Entfernungen annehmen, welche den Druckunterschieden proportional sind, so wird es offenbar ein Volum-Druck-Diagramm. Wird aber das Diagramm so deformirt, dass jeder Punkt in derselben Horizontalen bleibt, sich aber in derselben so bewegt, dass die Isothermen senkrechte Gerade werden, und ihre Entfernungen den Temperaturunterschieden proportional sind, so wird es ein Entropie-Temperatur-Diagramm. Diese Betrachtung ermöglicht uns, die Arbeit und Wärme jedes Weges, der im Volum-Entropie-Diagramm gegeben ist, wenn der Druck und die Temperatur für jeden Punkt des Weges bekannt ist, auf eine Weise zu finden, die der auf S. 23 auseinandergesetzten analog ist.

Das Verhältniss eines Flächenelements im Volum-Druck-, oder Entropie-Temperatur-Diagramm, oder in einem anderen, in welchem der Massstab der Wärme und Arbeit gleich Eins ist, zu dem entsprechenden Element im Volum-Entropie-Diagramm ist durch $\frac{1}{\gamma_{v,\eta}}$ oder $-\frac{d^2\varepsilon}{dv d\eta}$ dargestellt. Die Fälle, in welchen dieses Verhältniss gleich Null ist, oder sein Zeichen ändert, beanspruchen eine besondere Aufmerksamkeit, da in solchen Fällen das Diagramm mit constantem Massstab nicht ausreicht, um eine befriedigende Darstellung der Eigenschaften des Körpers zu geben, während keine Schwierigkeit oder Unbequemlichkeit beim Gebrauche des Volum-Entropie-Diagramms entsteht.

Da $-\frac{d^2\varepsilon}{dv d\eta} = \frac{dp}{d\eta}$, so ist sein Werth offenbar gleich Null in dem Theil des Diagramms, welcher den Körper theils fest, theils flüssig, theils dampfförmig darstellt. Die Eigenschaften eines solchen Gemisches werden sehr einfach und klar in dem Volum-Entropie-Diagramm zur Anschauung gebracht.

Die Temperatur und der Druck des Gemenges, welche von dem

Verhältniss zwischen Dampf, Flüssigkeit und festem Körper unabhängig sind, mögen mit t' und p' bezeichnet werden. Ferner seien V, L und S (Fig. 9) die Punkte des Diagramms, welche das Volum und die Entropie des Körpers in drei völlig bestimmten Zuständen bezeichnen, nämlich als Dampf, als Flüssigkeit und als festen Körper, alle bei derselben Temperatur t' und demselben Druck p' . Endlich sei $v_v, \eta_v, v_L, \eta_L, v_s, \eta_s$ das Volum und die Entropie in jedem dieser Zustände. Die Lage des Punktes, welcher den Körper darstellt, wenn er aus μ Theilen Dampf, ν Theilen Flüssigkeit und $1 - \mu - \nu$ Theilen fester Substanz besteht, wird durch die Gleichungen bestimmt:

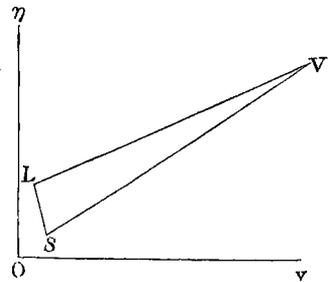


Fig. 9.

bestimmt:

$$[334] \quad v = \mu v_v + \nu v_L + (1 - \mu - \nu) v_s$$

$$\eta = \mu \eta_v + \nu \eta_L + (1 - \mu - \nu) \eta_s$$

wo v und η Volum und Entropie des Gemenges sind. Die Richtigkeit der ersten Gleichung ist offenbar. Die zweite kann geschrieben werden

$$\eta - \eta_s = \mu (\eta_v - \eta_s) + \nu (\eta_L - \eta_s)$$

oder nach Multiplication mit t'

$$t' (\eta - \eta_s) = \mu t' (\eta_v - \eta_s) + \nu (\eta_L - \eta_s)$$

Das erste Glied der Gleichung bedeutet die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um den Körper vom Zustande S in den Zustand des fraglichen Gemenges bei der Temperatur t' zu bringen, während die Glieder auf der rechten Seite einzeln die Wärmemengen angeben, welche zum Verdampfen des Theils μ und zum Verflüssigen des Theils ν des Körpers erforderlich sind.

Die Werthe von v und η sind von der Grösse, dass sie den Schwerpunkt der Massen μ, ν und $1 - \mu - \nu$ ergeben, wenn dieselben sich in den Punkten V, L und S befinden¹⁾. Daher ist der Theil des Diagramms, welcher ein Gemenge von Dampf, Flüssigkeit und festem Körper darstellt, das Dreieck VLS. Druck und Temperatur sind in diesem Dreieck constant, d. h. eine isopiestiche und eine isothermische

1) Diese Punkte liegen nicht in einer Geraden, ausser wenn

$$t' (\eta_v - \eta_s) : t' (\eta_L - \eta_s) = (v_v - v_s) : (v_L - v_s)$$

eine Bedingung, welche schwerlich von irgend einem Stoff erfüllt wird. Die beiden ersten Glieder dieser Proportion bedeuten die Verdampfungswärme (aus dem festen Zustande) und die Schmelzwärme.

Linie dehnt sich hier aus, und bedeckt eine Fläche. Die isodynamischen Linien sind Gerade und stehen für gleiche Unterschiede der Energie um gleich viel ab. Denn $\frac{d\varepsilon}{dv} = -p'$, und $\frac{d\varepsilon}{d\eta} = t'$ und beide sind im ganzen Dreieck constant.

Dieser Fall kann im Volum-Druck- und im Entropie-Temperatur-Diagramm nur sehr unvollkommen dargestellt werden. Denn alle Punkte in derselben Senkrechten innerhalb des Dreiecks VLS werden im Volum-Druck-Diagramm durch einen einzigen Punkt dargestellt werden, da sie dasselbe Volum und denselben Druck haben. Und alle Punkte in derselben Horizontalen zeigen sich im Entropie-Temperatur-Diagramm als ein einziger Punkt, da sie alle dieselbe Entropie und Temperatur besitzen. In jedem dieser Diagramme schrumpft das Dreieck zu einer Geraden zusammen. In jedem beliebigen Diagramme von constantem Massstabe muss es in eine Linie zusammenschrumpfen, da seine Fläche in einem solchen Diagramm gleich Null werden muss. Dies muss als ein Nachtheil dieser Diagramme betrachtet werden, insofern ganz verschiedene Zustände durch denselben Punkt dargestellt werden. Daher wird auch jeder Kreislauf innerhalb des Dreiecks [335] VLS in jedem Diagramm von constantem Massstabe durch zwei übereinander liegende Wege von entgegengesetzter Richtung dargestellt werden, indem es, wenn der Körper seinen Zustand ändert und dann durch entgegengesetzte Vorgänge in seinen ursprünglichen Zustand zurückkehrt, den Anschein hat, als wenn er dieselbe Reihe von Zuständen rückwärts durchliefe. Es ist wahr, dass jener Kreislauf in einer Besonderheit dieser Verbindung von Vorgängen ähnlich ist, nämlich indem $W = H = 0$, d. h. indem keine Umwandlung von Wärme in Arbeit stattfindet. Indessen ist selbst diese Thatsache, dass ein Kreislauf ohne Umwandlung von Wärme in Arbeit möglich ist, einer besonderen Darstellung werth.

Ein Körper kann solche Eigenschaften haben, dass in einem Theil des Volum-Entropie-Diagramms $\frac{1}{\gamma_{v,\eta}}$, d. h. $\frac{dp}{d\eta}$ positiv ist, und in einem anderen negativ. Diese Theile des Diagramms können durch eine Linie getrennt sein, in welcher $\frac{dp}{d\eta} = 0$, oder durch eine, in welcher $\frac{dp}{d\eta}$ plötzlich von einem positiven Werth in einen negativen überspringt¹⁾. (Theils könnten sie auch durch eine Fläche getrennt

¹⁾ Die Linie, welche die verschiedenen Zustände des Wassers beim Dichte-

sein, in welcher $\frac{dp}{d\eta} = 0$.) Bei der Darstellung solcher Fälle in einem Diagramm von constantem Massstabe begegnen wir einer Schwierigkeit folgender Art.

Wir nehmen an, dass rechts von der Linie LL (Fig. 10) im Volum-Entropie-Diagramm $\frac{dp}{d\eta}$ positiv ist, und links negativ. Zeichnen wir alsdann irgend einen Kreislauf ABCD rechts von LL in der Richtung des Uhrzeigers, so wird die Wärme und Arbeit positiv sein. Zeichnen wir aber einen Kreislauf EFGH in derselben Richtung links von LL, so werden Arbeit und Wärme negativ sein. Denn wir haben

$$W = H = \sum \frac{1}{\gamma_{v,\eta}} \delta A = \sum \frac{dp}{d\eta} \delta A$$

[336] und zufolge der Richtung sind die Flächen der beiden Kreisläufe in

beiden Fällen positiv. Wenn wir nun dieses Diagramm in eines von constantem Massstabe überführen sollen, so müssen die Flächen der Kreisläufe, da sie der gethanen Arbeit in beiden Fällen proportional sein sollen, nothwendig entgegengesetzte Zeichen haben, d. h. die Richtung des Kreislaufes muss entgegengesetzt sein. Wir nehmen an, dass die gethane Arbeit in dem Diagramm mit constantem Massstabe positiv ist, wenn die Richtung des Kreislaufes mit der des Uhrzeigers übereinstimmt. Dann wird in diesem Diagramm der Kreislauf ABCD diese Richtung haben, der Kreislauf EFGH aber die entgegengesetzte Richtung, wie in Fig. 11. Wenn wir uns nun eine unbegrenzte Zahl von Kreisläufen auf jeder Seite von LL im Volum-Entropie-Diagramm vorstellen, so ist es einleuchtend, dass zur Umbildung eines solchen Diagrammes in eines von constantem Massstabe, wobei die

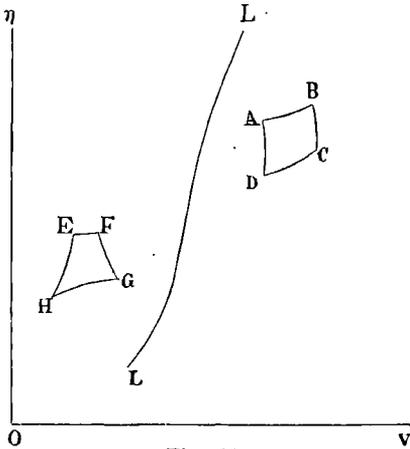


Fig. 10.

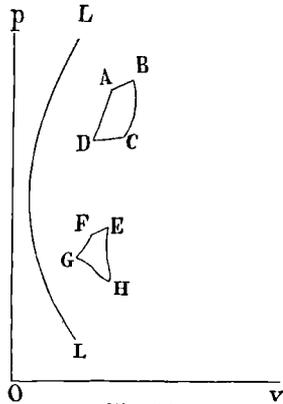
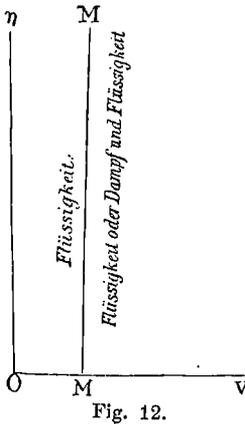


Fig. 11.

maximum für verschiedene Drucke darstellt, ist ein Beispiel des ersten Falles. Ein Stoff, welcher im flüssigen Zustande kein eigentliches Dichtemaximum hätte, aber beim Erstarren sich ausdehnt, würde ein Beispiel des zweiten Falles sein.

Richtung aller Kreisläufe auf der einen Seite von L umgekehrt werden muss, und keiner auf der andern Seite, das Diagramm längs der Linie umgeklappt werden muss; sodass die Punkte auf der einen Seite von LL im Diagramm mit constantem Massstabe überhaupt keine Zustände des Körpers darstellen, während auf der andern Seite, wenigstens bis zu einer bestimmten Entfernung jeder Punkt zwei Zustände des Körpers darstellt, welche in dem Volum-Entropie-Diagramm ihre Veranschaulichung an verschiedenen Seiten der Linie LL finden. Wir haben so in einem Theil des Gebietes zwei übereinander liegende Diagramme, welche sorgfältig unterschieden werden müssen. Ist dies geschehen, etwa mittelst verschiedener Farben, oder ganzer und unterbrochener Linien, oder in anderer Weise, und wird festgehalten, dass zwischen den übereinander gelagerten Diagrammen kein Zusammenhang vorhanden ist, ausser in der Grenzlinie LL, so können alle die allgemeinen Sätze, welche in dieser Abhandlung entwickelt worden sind, alsbald auf das Diagramm angewendet werden. Jedoch ist für das Auge, wie für die Vorstellung ein solches Bild viel verwirrender, als ein Volum-Entropie-Diagramm.

Ist für die Linie LL $\frac{dp}{d\eta} = 0$, so entsteht beim Gebrauch eines Diagramms mit constantem Massstabe eine andere Unbequemlichkeit; es hat nämlich in der Nähe von LL die Grösse $\frac{dp}{d\eta}$, d. h. $\frac{1}{\gamma v, \eta}$ einen sehr kleinen Werth, sodass im Diagramm mit constantem Massstabe die Flächen im Verhältniss zu den entsprechenden Flächen des Volum-Entropie-Diagramms sehr verkleinert werden. Dadurch werden im ersteren die isometrischen, oder die isentropischen Linien, oder beide in der Nähe der Linie LL zusammengedrängt, sodass dieser Theil des Diagramms nothwendig undeutlich wird.



[337] In dem Volum-Entropie-Diagramm kann es indessen doch vorkommen, dass derselbe Punkt zwei verschiedene Zustände des Körpers darstellen muss. Dies geschieht im Falle der verdampfbaren Flüssigkeiten. Es sei MM (Fig. 12) die Linie, welche den an die Verdampfung grenzenden Zustand der Flüssigkeiten darstellt. Diese Linie wird in der Nähe der Achse der Entropie und annähernd ihr parallel liegen. Befindet sich der Körper in einem Zustande, welcher durch einen Punkt der Linie LL dar-

gestellt ist, und wird er ohne Zu- oder Abfuhr von Wärme zusammengedrückt, so wird er offenbar flüssig bleiben. Daher werden die Punkte des unmittelbar zur Linken von MM belegenen Raumes einfach die Flüssigkeit darstellen. Wenn andererseits, nachdem sich der Körper im ursprünglichen Zustande befindet, sein Volum ohne Zu- oder Abfuhr von Wärme vergrößert wird, und wenn die Bedingungen zur Dampfbildung vorhanden sind (die sich auf die Umgebung der fraglichen Flüssigkeit u. s. w. beziehen), so wird die Flüssigkeit theilweise verdampfen; sind diese Bedingungen aber nicht erfüllt, so wird er flüssig bleiben. Somit wird zur Rechten von MM jeder hinreichend nahe Punkt zwei Zustände des Körpers darstellen: in einem ist er theilweise verdampft, im anderen vollständig flüssig. Betrachten wir die Punkte, welche das Gemenge von Flüssigkeit und Dampf darstellen, so bilden sie ein Diagramm, und betrachten wir sie als eine einheitliche Flüssigkeit darstellend, so bilden sie ein vollständig verschiedenes Diagramm, welches das erste überlagert. Zwischen beiden Diagrammen besteht offenbar keine Continuität ausser in der Linie MM; sie können als auf getrennten Blättern befindlich angesehen werden, welche sich in MM vereinigen. Denn der Körper kann ausser über diese Linie nicht aus dem Zustande der theilweisen Verdampfung in den der Flüssigkeit übergehen. Der umgekehrte Vorgang ist allerdings möglich; der Körper kann von dem Zustande einer überhitzten Flüssigkeit in den der theilweisen Verdampfung übergehen, wenn die oben angedeuteten Bedingungen eintreten, oder wenn die Volumvergrößerung gewisse Grenzen übersteigt; es geschieht dies aber nicht durch stufenweise Aenderungen oder umkehrbare Vorgänge. Nach solch einer Aenderung wird sich der den Zustand des Körpers darstellende Punkt in einer anderen Stelle befinden, als vorher, aber die Zustandsänderung kann nicht durch irgend einen Weg angemessen dargestellt werden, da der Körper während der Aenderung nicht der Bedingung gleichförmiger Temperatur und gleichförmigen Druckes genügt, welche in dieser Abhandlung überall vorausgesetzt worden ist, und welche für die besprochenen graphischen Methoden nothwendig ist. (Vgl. die erste Anmerkung, S. 2.)

Von den beiden über einander gelagerten Diagrammen ist dasjenige, welches die einheitliche Flüssigkeit darstellt, eine Fortsetzung des Diagramms zur Linken von MM. Die isopiesticen, [338] isothermischen und isodynamischen Linien gehen von einer Seite zur anderen, ohne plötzliche Aenderungen der Richtung oder Krümmung zu erfahren. Dasjenige, welches das Gemenge von Flüssigkeit und Dampf darstellt, wird dagegen in seinem Charakter abweichend sein,

und seine isopiesticischen und isothermischen Linien werden im Allgemeinen Winkel mit den entsprechenden Linien im Diagramm der einheitlichen Flüssigkeit bilden. Die isodynamischen Linien im Diagramm des Gemenges und die im Diagramm der einheitlichen Flüssigkeit werden im Allgemeinen eine verschiedene Krümmung an der Linie MM haben, aber keine verschiedene Richtung, da

$$\frac{d\varepsilon}{dv} = -p \quad \text{und} \quad \frac{d\varepsilon}{d\eta} = t$$

Der Fall ist wesentlich derselbe bei einigen Flüssigkeiten, wie z. B. Wasser, zunächst der Linie, welche die einheitliche Flüssigkeit von einem Gemenge aus Flüssigkeit und festem Körper trennt.

In diesem Falle kann die Unbequemlichkeit, dass ein Diagramm über dem anderen liegt, durch keine Aenderung des Gesetzes, nach welchem das Diagramm gebildet ist, vermieden werden. Denn keine Verschiebung kann die drei Blätter, welche längs der Linie MM verbunden sind, (eines links, und zwei rechts) in eine einfache ebene Fläche ohne Ueberlagerung bringen. Derartige Fälle sind daher wesentlich verschieden von denen, wo die Ueberlagerung durch eine unzuweckmässige Art der Darstellung veranlasst ist.

Um den Charakter eines Volum-Entropie-Diagramms im Falle eines einfachen Gases zu ermitteln, können wir in der Gleichung (D) auf S. 15 ε constant setzen, wodurch wir für die isodynamische und isothermische Linie erhalten

$$\eta = a \log v + \text{const.}$$

und setzen wir p constant in der Gleichung (G), so folgt für eine isopiesticische Linie

$$\eta = (a + c) \log v + \text{const.}$$

Es ist zu bemerken, dass alle isothermischen und isodynamischen Linien mittelst eines einzigen Musters gezogen werden können, und ebenso die isopiesticischen Linien.

Mit Dämpfen wird in einem Theile des Diagramms der Fall nahezu derselbe sein. In dem Theil des Diagramms, welcher ein Gemenge von Flüssigkeit und Dampf darstellt, sind die isothermen Linien, welche natürlich mit den isopiesticischen zusammenfallen, Gerade. Denn wird ein Körper bei constantem Druck und constanter Temperatur verdampft, so sind die erforderlichen Wärmemengen den Zunahmen des Volums proportional; somit sind die Zunahmen der Entropie denen des Volums proportional. Da $\frac{d\varepsilon}{dv} = -p$ und $\frac{d\varepsilon}{d\eta} = t$, so wird jede Isotherme von allen isodynamischen Linien unter demselben Winkel geschnitten, und die entstehenden Theile sind gleich

für gleichabständige isodynamische Linien. Die letztere Eigenschaft ist nützlich beim Zeichnen von Systemen gleichabständiger isodynamischer Linien.

Anordnung der isometrischen, isopiesticen, isothermischen [339] und isentropischen Linien um einen Punkt.

Die Anordnung der isometrischen, der isopiesticen, der isothermischen und der isentropischen Linien, welche durch denselben Punkt gezogen sind, rücksichtlich der Ordnung, in welcher sie sich um den Punkt folgen, und rücksichtlich der Seiten dieser Linien, nach welchen das Volum, der Druck, die Temperatur und die Entropie wächst, wird durch keine Deformation der Fläche, in welcher das Diagramm gezogen ist, geändert, und ist daher unabhängig von dem Verfahren, nach welchem das Diagramm gebildet ist¹⁾. Diese Anordnung wird durch einige der charakteristischsten thermodynamischen Eigenschaften des Körpers in dem fraglichen Zustande bestimmt, und dient umgekehrt zum Nachweis dieser Eigenschaften. Sie ist namentlich durch den Werth von $\left(\frac{dp}{d\eta}\right)_v$ bestimmt, je nachdem er positiv, negativ oder Null ist, d. h. durch die Wirkung der Wärme, je nachdem sie den Druck bei constant erhaltenem Volum vermehrt oder vermindert, und ferner durch die Natur des inneren thermodynamischen Gleichgewichtes des Körpers, je nachdem es stabil oder neutral ist, — ein unstabiles Gleichgewicht kommt natürlich nur als ein Gegenstand der Spekulation in Frage.

Wir untersuchen zunächst den Fall, wo $\left(\frac{dp}{d\eta}\right)_v$ positiv und das Gleichgewicht stabil ist. Da $\left(\frac{dp}{d\eta}\right)_v$ in dem fraglichen Punkt nicht Null wird, so giebt es eine bestimmte isopiestiche Linie, welche durch den Punkt geht; an einer Seite derselben ist der Druck grösser, an der andern kleiner, als in der Linie selbst. Da $\left(\frac{dt}{dv}\right)_\eta = -\left(\frac{dp}{d\eta}\right)_v$, so gilt dasselbe für die isothermische Linie. Es wird sich bequemer erweisen, die Seiten der verschiedenen Linien, nach welchen ihr Argument wächst, als ihre positiven Seiten zu bezeichnen. Die Be-

¹⁾ Es wird hierbei angenommen, dass in der Nähe des fraglichen Punktes jeder Punkt des Diagramms nur einen einzigen Zustand des Körpers darstellt. Die auf den folgenden Seiten entwickelten Sätze finden nur unter bestimmten Abänderungen Anwendung auf Punkte der Linie, in welcher sich zwei überlagerte Diagramme vereinigen (vgl. S. 31–34).

dingung der Stabilität erfordert, dass bei constantem Druck die Temperatur mit der aufgenommenen Wärme und daher mit der Entropie gleichzeitig wächst. Dies kann $[dt : d\eta]_p > 0$ geschrieben werden¹⁾. Sie erfordert ferner, dass wenn kein [340] Wärmeübergang stattfindet, der Druck bei abnehmendem Volum zunimmt, d. h. dass $[dp : dv]_\eta < 0$.

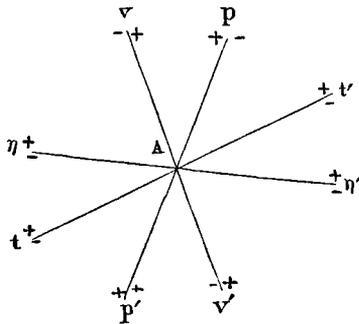


Fig. 13.

Durch den fraglichen Punkt A (Fig. 13) sei die isometrische Linie $v v'$ und die isentropische $\eta \eta'$ gezogen, und die positiven Seiten derselben sollen so liegen, wie sie in der Figur angedeutet sind. Die Bedingungen $\left(\frac{dp}{d\eta}\right)_v > 0$ und $[dp : dv]_\eta < 0$ erfordern, dass der Druck bei v und η grösser ist, als in A, und daher, dass die isopiestiche Linie $p p'$ wie in der Figur fallen und ihre positive Seite wie in der Figur angegeben liegen muss. Weiter er-

fordern die Bedingungen

$$\left(\frac{dt}{dv}\right)_\eta < 0 \text{ und } [dt : d\eta]_p > 0$$

dass die Temperatur in η und p höher als in A sein muss, und dass daher die Isotherme wie $t t'$ und ihre positive Seite wie angegeben liegen muss. Da es nicht nothwendig ist, dass $\left(\frac{dt}{d\eta}\right)_p > 0$, so können die Linien $p p'$ und $t t'$ einander in A berühren, vorausgesetzt, dass sie einander dabei kreuzen und dieselbe Ordnung um A haben, wie in der Figur angegeben; d. h. sie können eine Berührung zweiter (oder irgend einer geradzahlig) Ordnung mit einander haben²⁾. Die Be-

1) Da der Ausdruck $\frac{dt}{d\eta}$ zur Bezeichnung des Grenzwertes des Verhältnisses von dt zu $d\eta$ dient, so ist es nicht ganz genau, wenn man die Bedingung der Stabilität in der Form $\left(\frac{dt}{d\eta}\right)_p > 0$ schreibt. Diese Bedingung erfordert, dass das Verhältniss der Unterschiede der Entropie und Temperatur zwischen dem fraglichen Punkt und einem unbegrenzt nahen auf derselben isopiestiche Linie positiv sei. Es ist nicht nothwendig, dass der Grenzwert dieses Verhältnisses positiv sei.

2) Ein Beispiel hierfür findet sich zweifellos beim kritischen Punkt einer Flüssigkeit. Siehe Dr. Andrews „On the continuity of the gaseous and liquid states of matter“ Phil. Trans. 159, 575. Haben die isothermischen und isopiestiche Linien eine einfache Berührung in A, so werden sie auf einer Seite des Punktes Richtungen

dingung aber, dass $\left(\frac{dp}{d\eta}\right)_v > 0$ und daher $\left(\frac{dt}{dv}\right)_\eta < 0$ gestattet nicht, dass pp' und vv' sich berühren, und ebensowenig tt' und $\eta\eta'$.

Wenn $\left(\frac{dp}{d\eta}\right)_v$ noch immer positiv ist, das Gleichgewicht aber neutral, so wird es für den Körper möglich sein, seinen Zustand ohne Aenderung von Temperatur oder Druck zu verändern, d. h. die isothermischen und isopiestic Linien werden [341] identisch. Die Linien liegen wie in Fig. 13, nur das die isothermische und isopiestic Linie zusammenfällt.

In gleicher Weise kann bewiesen werden, dass wenn $\left(\frac{dp}{d\eta}\right)_v < 0$, die Linien wie in Fig. 14 bei stabilem Gleichgewicht liegen müssen, und in gleicher Art bei neutralem Gleichgewicht, mit der Ausnahme, das pp' und tt' zusammenfallen¹⁾.

Der Fall, dass $\left(\frac{dp}{d\eta}\right)_v = 0$ umfasst eine beträchtliche Zahl möglicher Fälle, welche unterschieden werden müssen. Es wird genügen, diejenigen zu erwähnen, welche am ehesten angetroffen werden.

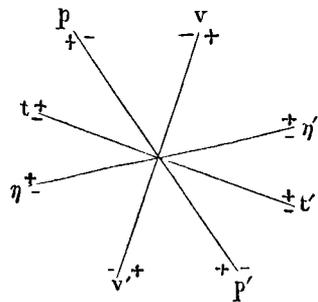


Fig. 14.

In einem Gebiet stabilen Gleichgewichts

kann es vorkommen, dass $\left(\frac{dp}{d\eta}\right)_v = 0$ längs einer Linie ist, an deren einer Seite $\left(\frac{dp}{d\eta}\right)_v > 0$ und der andern $\left(\frac{dp}{d\eta}\right)_v < 0$. An allen Punkten einer solchen Linie werden die isopiestic Linien Tangenten

haben, welche ein unstabiles Gleichgewicht anzeigen. Eine Linie, welche durch alle derartigen Punkte des Diagramms geht, wird eine Grenze des möglichen Theils des Diagramms bilden. Es kann sein, dass der Theil des Diagramms einer Flüssigkeit, welcher den Zustand der überhitzten Flüssigkeit darstellt, an einer Seite von einer derartigen Linie begrenzt ist.

¹⁾ Wenn gesagt ist, dass die Anordnung der Linien im Diagramm, so wie in Fig. 13 oder 14 sein muss, so ist nicht beabsichtigt, den Fall auszuschließen, dass die Figur (13 oder 14) umgewendet werden muss, um dem Diagramm zu entsprechen. Im Falle der in dieser Abhandlung erwähnten Methoden der Diagramme indessen, und wenn die Achsen die angenommene Richtung haben, so wird die Uebereinstimmung mit Fig. 13 ohne Inversion stattfinden, und die Uebereinstimmung mit Fig. 14 gleichfalls ohne Inversion bei Volum-Entropie-Diagrammen, mit Inversion dagegen bei den Diagrammen für Volum und Druck, Entropie und Temperatur, sowie denen, bei welchen $x = \log v$ und $y = \log p$, oder $x = \eta$ und $y = \log t$ ist.

der isometrischen, und die isothermischen Linien Tangenten der isentropischen sein. (Siehe indessen die Anmerkung auf S. 35.)

In einem Gebiet neutralen Gleichgewichts, welches ein Gemenge von zwei verschiedenen Zuständen des Stoffes darstellt, wo also die isothermischen und isopiesticischen Linien identisch sind, kann eine Linie vorkommen, welche den dreifachen Charakter einer isometrischen, isothermischen und isopiesticischen hat. Für eine solche Linie ist $\left(\frac{dp}{d\eta}\right)_v = 0$. Besitzt $\left(\frac{dp}{d\eta}\right)_v$ entgegengesetzte Zeichen an entgegengesetzten Seiten der Linie, so wird sie eine Isotherme von maximaler oder minimaler Temperatur sein¹⁾.

Der Fall, dass ein Körper theils fest, theils flüssig, theils dampfförmig ist, wurde schon ausreichend erörtert (Vgl. S. 28).

Die Anordnung der isometrischen, isopiesticischen u. s. w. Linien, wie sie in der Fig. 13 angegeben ist, wird unmittelbar das Zeichen irgend eines Differentialcoefficienten von der Gestalt $\left(\frac{du}{dw}\right)_z$, angeben, wo u , w und z irgend welche von den Grössen v , p , t , η , (und ϵ , wenn die isodynamische Linie in der Figur hinzugefügt wird) ist. Die Werthe dieser Differentialcoefficienten werden erkennbar, wenn die verhältnissmässigen Zunahmen von v , p , u s. w. durch isometrische u. s. w. Linien, angegeben werden, welche durch den Punkt A für die Werthe von v u. s. w. und für Werthe dieser Grössen, welche um ein Geringes verschieden sind, gezogen sind. So wird z. B. der Werth von $\left(\frac{dp}{dv}\right)_\eta$ durch das Verhältniss der Abschnitte angegeben werden, welche auf einer isentropischen Linie durch ein Paar isometrischer und ein Paar isopiesticischer Linien begrenzt werden, deren Unterschiede des Volums und Druckes den gleichen numerischen Werth haben. Der Fall, in welcher H oder W statt einer Funktion des Zustandes des Körpers, im Zähler oder Nenner erscheint, kann auf den vorigen durch den Ersatz von $p dv$ für dW und $t d\eta$ für dH zurückgeführt werden.

In der vorstehenden Auseinandersetzung sind die Gleichungen, welche die Grundsätze der Thermodynamik analytisch ausdrücken, vorausgesetzt worden, und die Absicht war nur, zu zeigen, wie die-

¹⁾ Da einige Flüssigkeiten sich beim Erstarren ausdehnen und andere zusammenziehen, so ist es möglich, dass einige existiren, welche je nach dem Druck unter Ausdehnung, ohne Volumänderung, oder unter Zusammenziehung fest werden. Giebt es solche, so bieten sie Beispiele des oben erwähnten Falles.

selben Beziehungen geometrisch ausgedrückt werden können. Es würde indessen leicht sein, von dem ersten und zweiten Hauptsatz, wie sie gewöhnlich ausgesprochen werden, auszugehen, und zu denselben Ergebnissen ohne den analytischen Ausdruck der thermodynamischen Eigenschaften, welche sie bedingen, zu gelangen; — beispielsweise die Begriffe der Energie, der Entropie, der absoluten Temperatur aus der Construction des Diagramms ohne die analytische Definition dieser Grössen zu erlangen, und ohne den analytischen Ausdruck der thermodynamischen Eigenschaften die durch sie bedingten verschiedenen Eigenthümlichkeiten des Diagramms aufzufinden. Ein derartiger Gang wäre besser geeignet gewesen, die Unabhängigkeit und Zulänglichkeit der graphischen Methoden zu zeigen, aber doch vielleicht weniger passend für die vergleichende Untersuchung der Vor- und Nachtheile der verschiedenen graphischen Methoden.

Die Möglichkeit, die Thermodynamik der Flüssigkeiten mittelst solcher graphischen Methoden zu behandeln, wie sie beschrieben worden sind, ist offenbar durch die Thatsache bedingt, dass der Zustand eines Körpers ebenso wie die Lage eines Punktes in einer Ebene zweier und nur zweier unabhängiger Variationen fähig ist. Es ist vielleicht nützlich zu bemerken, dass wenn das Diagramm nur dazu dient, allgemeine Sätze zu beweisen oder zu erläutern, es nicht nöthig ist, wenn es auch bequem sein mag, eine bestimmte Methode für die Bildung des Diagramms vorauszusetzen; es genügt, anzunehmen, dass die verschiedenen Zustände des Stoffes stetig durch Punkte auf einer Fläche dargestellt werden können.

II. Eine Methode geometrischer Darstellung der thermodynamischen Eigenschaften der Stoffe mittelst Flächen.

Transactions of the Connecticut Academy, Vol. II, Part. 2.

[382] Die hauptsächlichlichen thermodynamischen Eigenschaften einer Flüssigkeit sind durch die Beziehungen bestimmt, welche zwischen dem Volum, dem Druck, der Temperatur, der Energie und der Entropie einer gegebenen Menge der Flüssigkeit in einem Zustande thermodynamischen Gleichgewichts bestehen. Das gleiche gilt für einen festen Körper in Rücksicht auf solche Eigenschaften, welche bei Vorgängen zu Tage treten, in denen der Druck um jeden Punkt des festen Körpers nach allen Richtungen den gleichen Werth hat. Alle die Beziehungen aber, welche zwischen diesen fünf Grössen für irgend einen Stoff bestehen (drei unabhängige Beziehungen), können aus der einzigen Beziehung abgeleitet werden, welche für diesen Stoff zwischen dem Volum, der Energie und der Entropie bestehen. Dies kann geschehen mittelst der allgemeinen Gleichung

$$d\varepsilon = t d\eta - p dv \quad (1)^1$$

das ist

$$p = - \left(\frac{d\varepsilon}{dv} \right)_{\eta} \quad (2)$$

$$t = \left(\frac{d\varepsilon}{d\eta} \right)_{v} \quad (3)$$

wo v , p , t , ε , und η das Volum, den Druck, die Temperatur, die Energie und die Entropie des betrachteten Körpers darstellt. Der dem Differentialcoefficienten beigeschriebene Buchstabe bedeutet die Grösse, welche bei der Differentiation als constant angenommen wird.

¹⁾ Bezüglich des Beweises dieser Gleichung und der bei der Messung benutzten Einheiten der Grössen wird der Leser auf S. 2 verwiesen.

Darstellung des Volums, der Entropie, der Energie, des Druckes und der Temperatur.

Nun kann die Beziehung zwischen Volum, Entropie und Energie durch eine Fläche dargestellt werden, am einfachsten, indem die rechtwinkligen Coordinaten der verschiedenen Punkte der Fläche gleich dem Volum, der Energie und der Entropie des Körpers in seinen verschiedenen Zuständen gemacht werden. Es ist von Interesse, die Eigenschaften einer derartigen Fläche zu untersuchen, welche wir die thermodynamische Fläche des Körpers, für den sie gebildet ist, nennen wollen¹⁾.

[383] Um die Vorstellung festzulegen, nehmen wir die Achsen von v , η und ε in den Richtungen an, wie sie gewöhnlich den Achsen von x , y und z ertheilt werden (indem v nach rechts, η nach vorn und ε nach oben zunimmt). Dann ist der Druck und die Temperatur in jedem Punkt der Oberfläche gleich den Tangenten der Neigung der Fläche zum Horizont in dem gegebenen Punkte, gemessen in Ebenen, die senkrecht zu den Achsen von η und von v liegen. (Gl. (2) und (3)). Es ist indessen zu bemerken, dass der Neigungswinkel im ersten Falle aufwärts von der Seite der abnehmenden v , und im zweiten Falle aufwärts von der Seite der zunehmenden η gemessen werden muss. Daher ergiebt die Berührungsebene an jedem Punkt den Druck und die Temperatur des dargestellten Zustandes. Es wird bequem sein, von einer Ebene als einen bestimmten Druck und eine bestimmte Temperatur darstellend zu sprechen, wenn die Tangenten ihrer Neigungen gegen den Horizont, gemessen wie oben angegeben, diesem Druck und dieser Temperatur gleich sind.

Bevor wir weiter gehen, wird es nützlich sein, zwischen dem zu unterscheiden, was an einer so gebildeten Fläche wesentlich, und was willkürlich ist. Die Lage der Ebene $v=0$ ist offenbar fest, dagegen ist die Lage der Ebenen $\eta=0$ und $\varepsilon=0$ willkürlich, vorausgesetzt dass die Richtungen der Achsen von η und ε nicht geändert werden. Dies ist durch die Natur und die Definition der Entropie und Energie bedingt, welche beide eine unbekannt Constante enthalten. Da wir

¹⁾ Prof. J. Thomson hat eine Fläche vorgeschlagen und benützt, deren Coordinaten dem Volum, dem Druck und der Temperatur des Körpers proportional sind (Proc. Roy. Soc. 20, 1. 1871 und Phil. Mag. 43, 227). Es ist indessen einleuchtend, dass die Beziehung zwischen Volum, Druck und Temperatur eine weniger vollständige Kenntniss der Eigenschaften des Körpers vermittelt, als die Beziehung zwischen Volum, Entropie und Energie. Denn während die erstere Beziehung durch die letztere völlig bestimmt ist, und durch Differentiation aus ihr abgeleitet werden kann, ist die letztere Beziehung keineswegs durch die erstere bestimmt.

für jeden beliebigen Zustand des Körpers $\eta = 0$ und $\varepsilon = 0$ setzen können, so können wir den Anfangspunkt der Coordinaten in jeden Punkt der Ebene $v = 0$ legen. Auch geht unmittelbar aus der Form die Gleichung (1) hervor, dass, welche Aenderungen wir auch in den Einheiten vornehmen mögen, nach denen Volum, Entropie und Energie gemessen werden, es stets möglich sein wird, die Einheiten von Druck und Temperatur so zu bestimmen, dass die Gleichungen in ihrer gegenwärtigen Gestalt ohne die Einführung von Constanten Geltung haben. Es ist leicht zu sehen, wie eine Aenderung in den Einheiten von Volum, Entropie und Energie die Fläche beeinflussen würde. Die parallel zu einer der Achsen gebildeten Projectionen der Entfernungen zwischen Punkten der Fläche würden sich in umgekehrten Verhältniss der geänderten Einheit ändern. Diese Betrachtungen gestatten uns, in einem gewissen Umfange die Natur der allgemeinen Eigenschaften der zu untersuchenden Fläche im Voraus zu übersehen. Sie müssen nämlich von der Art sein, dass sie durch die oben erwähnten Aenderungen nicht beeinflusst werden. Wir können beispielsweise Eigenschaften finden, welche [384] die Ebene $v = 0$ betreffen (z. B. dass die ganze Fläche auf der positiven Seite dieser Ebene liegen muss), wir können aber nicht erwarten, Eigenschaften in Bezug auf die Ebenen $\varepsilon = 0$ und $\eta = 0$ zu finden, die von denen hierzu paralleler Ebenen verschieden sind. Es mag hinzugefügt werden, dass, da das Volum, die Entropie und die Energie eines Körpers gleich der Summe der Volume, Entropieen und Energieen seiner Theile ist, die verschiedenen für Körper, die nur der Menge, nicht aber der Art der Materie nach verschieden sind, construirten Flächen einander ähnlich sein müssen, indem ihre linearen Dimensionen proportional den Quantitäten der Materie sind.

Beschaffenheit desjenigen Theils der Fläche, welcher nicht homogene Zustände darstellt.

Dieses Verfahren der Darstellung des Volums, der Entropie, der Energie, des Druckes und der Temperatur eines Körpers wird ebenso gut auf den Fall Anwendung finden, dass verschiedene Theile des Körpers sich in verschiedenen Zuständen befinden (immer vorausgesetzt, dass das Ganze im thermodynamischen Gleichgewicht ist), wie auf den, dass der Körper durchweg gleichförmig beschaffen ist. Denn der Körper hat als ein Ganzes ein bestimmtes Volum, wie auch seine Energie, Entropie, Druck und Temperatur bestimmt sind, und die Geltung der allgemeinen Gleichung (1) ist un-

abhängig von der Gleichförmigkeit oder Verschiedenheit im Zustande der verschiedenen Theile des Körpers¹⁾. Es ist daher einleuchtend, dass die thermodynamische Fläche, wenigstens für viele Stoffe, [385] in zwei Theile getheilt werden kann, von denen der eine die homogenen, der andere die heterogenen Zustände darstellt. Wir werden sehen, dass wenn der erste Theil der Fläche gegeben ist, der zweite leicht construirt werden kann, wie es sich auch erwarten lässt. Wir können somit den ersten Theil die ursprüngliche, den zweiten die abgeleitete Fläche nennen.

Um ausreichend die Natur der abgeleiteten Fläche und ihre Beziehungen zur ursprünglichen zu ermitteln, so dass sie construirt werden kann, wenn die letztere gegeben ist, braucht nur das Prinzip

¹⁾ Es ist indessen in dieser Gleichung vorausgesetzt, dass die Aenderungen im Zustande des Körpers, auf welche dv , $d\eta$ und $d\varepsilon$ sich beziehen, solche seien, die umkehrbar durch Ausdehnung oder Zusammendrückung, oder durch Zu- und Abfuhr von Wärme hervorgebracht werden können. Wenn daher der Körper aus Antheilen in verschiedenen Zuständen besteht, so ist erforderlich, dass diese Zustände in einander ohne endliche Aenderung des Druckes oder der Temperatur übergehen können. Sonst wäre in der Differentialgleichung (1) die Annahme erforderlich, dass das Verhältniss, nach welchem der Körper in seine verschiedenen Antheile zerfällt, constant bleibt. Eine solche Einschränkung würde indessen die Gleichung zur Anwendung auf eine Vereinigung von verschiedenen Zuständen werthlos machen. Wenn wir indessen die Fälle, in welchen wir die Zustände als chemisch verschiedene betrachten, und welche aussserhalb des Bereiches dieser Arbeit liegen, ausser Acht lassen, so rechtfertigt die Erfahrung die oben gemachte Voraussetzung (dass jeder der in Berührung mit einander stehenden Zustände ohne endliche Aenderung des Druckes und der Temperatur in den anderen übergehen kann), wenigstens als annähernd genau, wenn einer der Zustände der flüssige ist. Sind aber beide fest, so fehlt die nöthige Beweglichkeit der Antheile. Es muss daher beachtet werden, dass die nachfolgende Untersuchung zusammengesetzter Zustände nicht ohne Einschränkung auf den Ausnahmefall anzuwenden ist, dass wir zwei verschiedene feste Zustände desselben Stoffes bei derselben Temperatur und demselben Druck haben. Es kann hinzugefügt werden, dass das thermodynamische Gleichgewicht zwischen zwei solchen festen Zuständen von dem, wenn einer der Zustände der flüssige ist, etwa in der Art sich unterscheiden, wie in der Statik ein durch Reibung bedingtes Gleichgewicht von dem einer reibungslosen Maschine, in welcher die wirkenden Kräfte sich so im Gleichgewicht halten, dass die kleinste Aenderung derselben eine Bewegung in entsprechender Richtung hervorbringen wird.

Eine andere Einschränkung wird durch den Umstand nothwendig gemacht, dass in der nachstehenden Untersuchung die Grösse und Gestalt der Grenzfläche ausser Betracht gelassen sind, so dass die Ergebnisse im Allgemeinen nur insofern genau sind, als der Einfluss dieser Besonderheiten vernachlässigt werden kann. Wenn daher zwei Zustände des Stoffes als in Berührung befindlich bezeichnet werden, so wird vorausgesetzt, dass ihre Trennungsfläche eben ist. Um diesen Gegenstand in allgemeinerer Form zu behandeln, würde nöthig sein, Betrachtungen einzuführen, welche der Theorie der Capillarität und der Krystallisation angehören.

in Anwendung gebracht zu werden, dass das Volum, die Entropie und die Energie des ganzen Körpers gleich der Summe der Volume, Entropieen und Energieen der Theile ist, während die Temperatur und der Druck des Ganzen dieselben sind, wie die der Theile. Wir beginnen mit dem Falle, dass der Körper theils fest, theils flüssig und theils dampfförmig ist. Die Lage des Punktes, welcher durch das Volum, die Entropie und die Energie solch eines Gemenges bestimmt wird, ist der Schwerpunkt der Massen des Körpers, welche sich im festen, flüssigen und dampfförmigen Zustand befinden, jede angebracht an dem entsprechenden Punkte der ursprünglichen Fläche, welche die Zustände der vollständigen Erstarrung, Verflüssigung und Verdampfung darstellen, alle bei dem Druck und der Temperatur des Gemenges. Somit ist der Theil der Fläche, welcher das Gemenge von festem Körper, Flüssigkeit und Dampf darstellt, ein ebenes Dreieck, dessen Ecken in den erwähnten Punkten liegen. Die Thatsache, dass die Fläche hier eben ist, zeigt, dass der Druck und die Temperatur hier constant sind und die Neigung der Ebene giebt die Werthe dieser Grössen an. Da diese Werthe ferner für das Gemenge dieselben sind, wie für die drei homogenen Zustände, welche seinen drei Antheilen entsprechen, so tangirt die Ebene des Dreiecks an jeder seiner Ecken die ursprüngliche Fläche, nämlich an einer Ecke den Theil der ursprünglichen Fläche, welche den festen Körper darstellt, an der zweiten Ecke den die Flüssigkeit darstellenden Theil und an der dritten den den Dampf darstellenden Theil.

Besteht der Körper aus einem Gemenge von zwei verschiedenen homogenen Zuständen, so wird der Punkt, welcher das Gemenge darstellt, im [386] Schwerpunkt der Massen des Körpers liegen, welche sich in den verschiedenen Zuständen befinden, indem diese Massen an die beiden Punkte der ursprünglichen Fläche gebracht worden sind, welche diese beiden Zustände darstellen (d. h. welche das Volum, die Entropie und die Energie des Körpers darstellen, wenn seine ganze Masse sich successive in den beiden homogenen Zuständen befände, welche seinen Theilen zukommen). Daher wird jener Punkt in die Gerade fallen, welcher diese beiden Punkte verbindet. Da offenbar für diese Linie Temperatur und Druck constant sind, so kann offenbar nur eine einzige Ebene die abgeleitete Fläche längs dieser Linie berühren, welche an jedem Ende der Linie auch die ursprüngliche Fläche tangirt¹⁾. Nehmen wir an, dass Temperatur[387] und Druck des Gemenges

¹⁾ Es ist hier gezeigt worden, dass wenn zwei verschiedene Zustände eines Stoffes in andauernder Berührung sein können, die Punkte, welche diese Zustände

sich ändern, so werden die beiden Punkte der ursprünglichen Fläche, die Gerade, welche sie verbindet, und die Berührungsebene ihre Lage ändern, wobei die vorgenannten Beziehungen bestehen bleiben. Wir können die Bewegung der Berührungsebene als ein Rollen auf der

auf der thermodynamischen Fläche darstellen, eine gemeinsame Berührungsebene besitzen. Wir werden später sehen, dass auch das Umgekehrte richtig ist, d. h. wenn zwei Punkte der ursprünglichen Fläche eine gemeinsame Berührungsebene besitzen, die entsprechenden Zustände sich in andauernder Berührung befinden können; auch werden wir sehen, wodurch die Richtung der discontinuirlichen Aenderung bestimmt wird, welche eintritt, wenn zwei verschiedene Zustände von gleicher Temperatur und gleichem Druck, für welche die Bedingung einer gemeinsamen Berührungsebene nicht erfüllt ist, in Berührung gebracht werden.

Es ist leicht, diese Bedingung analytisch auszudrücken. Indem wir sie in die Bedingungen auflösen, dass die Berührungsebenen parallel sein und die ε -Achse in demselben Punkt schneiden sollen, haben wir die Gleichungen

$$p' = p'' \quad (\alpha)$$

$$t' = t'' \quad (\beta)$$

$$\varepsilon' - t' \eta' + p' v' = \varepsilon'' - t'' \eta'' + p'' v'' \quad (\gamma)$$

wo die auf die verschiedenen Zustände bezüglichen Buchstaben durch Accente unterschieden sind. Sind drei in Berührung befindliche Zustände vorhanden, so müssen wir für dieselben haben

$$p' = p'' = p'''$$

$$t' = t'' = t'''$$

$$\varepsilon' - t' \eta' + p' v' = \varepsilon'' - t'' \eta'' + p'' v'' = \varepsilon''' - t''' \eta''' + p''' v'''$$

Diese Ergebnisse sind in sofern interessant, als sie uns voraus zu bestimmen gestatten, ob zwei gegebene Zustände von gleichem Druck und gleicher Temperatur in Berührung existiren können, oder nicht. Zwar können wir die Werthe von ε und η nicht wie die von p , v und t durch blosse Messungen an dem Stoffe bestimmen, während er sich in den beiden fraglichen Zuständen befindet. Um die Werthe von $\varepsilon' - \varepsilon''$ oder $\eta' - \eta''$ zu finden, sind Messungen an einem Vorgange erforderlich, durch welchen der Körper aus einem Zustande in den anderen gebracht wird, doch braucht dies nicht durch einen Vorgang zu geschehen, bei welchem die beiden gegebenen Zustände in Berührung vorkommen, und wenigstens in gewissen Fällen kann es durch Vorgänge geschehen, bei welchen der Körper stets in homogenem Zustande verbleibt. Denn wir wissen aus den Versuchen von Dr. Andrews (Phil. trans. 159, 575), dass Kohlensäure von jedem der Zustände, welche wir gewöhnlich flüssig nennen, zu jedem der Zustände, welche wir gasförmig nennen, übergeführt werden kann, ohne ihre Homogenität zu verlieren. Haben wir sie nun aus dem Zustande der Flüssigkeit in einen gasförmigen von gleichem Druck und gleicher Temperatur geführt, indem wir die entsprechenden Messungen gemacht haben, so werden wir im Stande sein, vorauszusagen, was geschehen wird, wenn beide Zustände des Stoffes zusammengebracht werden, — ob Verdampfung oder Verflüssigung eintreten wird, oder ob sie bei der Berührung unverändert bleiben werden — wenn wir auch nie die Erscheinung der Coexistenz dieser beiden Zustände oder irgend welcher anderer Zustände dieser beiden Stoffe gesehen haben.

Gleichung (γ) kann in eine Gestalt gebracht werden, aus welcher ihre Gültigkeit für zwei Zustände, welche in einander bei constantem Druck und constanter

ursprünglichen Fläche auffassen, wobei sie dieselbe in zwei Punkten berührt und da sie auch die abgeleitete Fläche in einer Geraden berührt, welche diese beiden Punkte verbindet, so ist offenbar, dass letztere eine Regelfläche ist und einen Theil der Einhüllenden der verschiedenen Lagen der rollenden Ebene bildet. Wir werden später sehen, dass die Gestalt der ursprünglichen Fläche stets eine solche ist, dass die Doppelberührungsebene sie nicht schneidet, so dass dieses Rollen physisch möglich ist.

Aus diesen Beziehungen lässt sich durch einfache geometrische Betrachtungen einer der Hauptsätze für solche Gemenge ableiten. Die Berührungsebene liege der ursprünglichen Fläche in den zwei Punkten

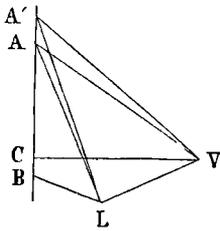


Fig. 15.

L und V an (Fig. 1), welche der Anschaulichkeit wegen Flüssigkeit und Dampf darstellen mögen; durch diese Punkte seien Ebenen senkrecht zu der v - und zu der η -Achse gelegt, welche sich in der zur ε -Achse parallelen Geraden AB schneiden werden. Die Berührungsebene möge diese Linie in A schneiden und LB und VC sollen senkrecht zu AB und parallel der η - und v -Achse gezogen sein,

Nun ist der durch die Berührungsebene dargestellte Druck offenbar $\frac{AC}{CV}$, und die Temperatur $\frac{AB}{BL}$, und nehmen wir an, dass [388] beim Rollen der Berührungsebene an der ursprünglichen

Temperatur übergehen können, unmittelbar anschaulich wird. Setzen wir t' und p' für die gleichen Werthe t'' und p'' , so kann die Gleichung geschrieben werden

$$\varepsilon'' - \varepsilon' = t' (\eta'' - \eta') - p' (v'' - v')$$

Hier stellt die linke Seite der Gleichung den Energieunterschied in den zwei Zuständen dar, und die beiden Glieder rechts sind die aufgenommene Wärme und die abgegebene Arbeit für den Uebergang des Stoffes von einem Zustande zum anderen. Die Gleichung kann auch unmittelbar durch Integration aus Gleichung (1) abgeleitet werden.

Es ist wohlbekannt, dass wenn beide Zustände flüssig sind und in einer gekrümmten Fläche sich berühren, wir statt (a) haben

$$p'' - p' = T \left(\frac{1}{v} + \frac{1}{v'} \right)$$

wobei v und v' die Hauptkrümmungsradien in einem Punkte der Berührungsfläche sind (positiv, wenn die Concavität nach der Masse gerichtet ist, auf welche sich p'' bezieht) und T die sogenannte Oberflächenspannung ist. Indessen gilt Gleichung (β) auch für solche Fälle, und es kann leicht bewiesen werden, dass dasselbe für die Gleichung (γ) gilt. Mit anderen Worten, die Berührungsebenen der beiden Punkte der thermodynamischen Fläche, welche die beiden Zustände darstellen, schneiden die Ebene $v = 0$ in derselben Geraden.

Fläche dieselbe sich um ihre Momentanachse LV um einen unbegrenzt kleinen Winkel dreht, so dass sie AB in B' schneidet, so wird $dp = \frac{AA'}{CV}$ und $dt = \frac{AA'}{BL}$ sein. Daher ist

$$\frac{dp}{dt} = \frac{BL}{CV} = \frac{\eta'' - \eta'}{v'' - v'}$$

wo v' und η' das Volum und die Entropie für den Punkt L und v'' und η'' dieselben für den Punkt V bedeuten. Setzen wir für $r'' - r'$ den gleichen Werth $\frac{r}{t}$ (wo r die Verdampfungswärme bedeutet, so haben wir die Gleichung in ihrer gebräuchlichen Gestalt

$$\frac{dp}{dt} = \frac{r}{t(v'' - v')}$$

Eigenschaften der Fläche bezüglich der Stabilität des thermodynamischen Gleichgewichts.

Wir wollen nunmehr unsere Aufmerksamkeit auf die geometrischen Eigenschaften der Fläche richten, welche angeben, ob das thermodynamische Gleichgewicht des Körpers stabil, unstabil oder neutral ist. Dies bedingt bis zu einem gewissen Grade die Betrachtung der Vorgänge, welche eintreten, wenn das Gleichgewicht nicht besteht. Wir nehmen an, dass der Körper sich in einem Mittel von constanter Temperatur und constantem Druck befindet; da aber, wenn die Temperatur oder der Druck des Körpers an seiner Oberfläche von denen des Mittels verschieden ist, sich die unmittelbare Berührung beider schwerlich sich mit der Beibehaltung des ursprünglichen Druckes und der ursprünglichen Temperatur des Mittels verträgt, so nehmen wir an, dass der Körper von dem Mittel durch eine Hülle getrennt ist, welche den geringsten Druckunterschieden zwischen beiden nachgiebt, aber nur sehr langsam, und welche auch die Wärme nur sehr schlecht leitet. Es ist bequem und zum Zwecke der Untersuchung statthaft, ihre Eigenschaften auf die oben erwähnten zu beschränken, und anzunehmen, dass sie weder Raum einnimmt, noch Wärme aufnimmt, ausgenommen die, welche sie durchlässt, d. h. ihr Volum und ihre spezifische Wärme gleich Null zu setzen. Mittelst einer solchen Hülle können wir uns die Wirkung des Körpers auf das Mittel so verzögert denken, dass die Gleichförmigkeit des Druckes und der Temperatur in letzterem nicht merklich gestört wird.

Befindet sich der Körper nicht in einem Zustande thermodynamischen Gleichgewichtes, so ist dieser Zustand nicht in unserer Fläche

dargestellt. Doch hat der Körper als ein Ganzes ein gewisses Volum, eine Entropie und Energie, [389] welche der Summe der Volume etc. seiner Theile gleich ist¹⁾. Wenn wir daher Massenpunkte annehmen, deren Massen proportional der verschiedenen Theile des Körpers sind, die sich in verschiedenen thermodynamischen Zuständen befinden, und ihnen Lagen ertheilen, welche durch die Zustände und Bewegungen dieser Massen bestimmt sind, (d. h. solche Lagen, dass ihre Coordinaten dem Volum, der Entropie und der Energie des ganzen Körpers gleich sind, wenn derselbe successive in denselben Zuständen sich befindet und mit derselben Geschwindigkeit behaftet ist, wie die verschiedenen Theile), so wird der Schwerpunkt derartig angeordneter Punkte offenbar durch seine Coordinaten das Volum, die Entropie und die Energie des Körpers angeben.

Wir nehmen nun an, das der Körper zu Anfang das Volum v' , die Entropie η' und die Energie ϵ' besitzt und (eingeschlossen in eine Hülle, wie oben erwähnt) in einem Mittel von dem constanten Druck P und der constanten Temperatur T durch die Wirkung des Mittels und die Wechselwirkung seiner Theile zu einem endlichen Ruhezustand gelangt, wo sein Volum etc. gleich v'' , η'' , ϵ'' ist; wir suchen eine Beziehung zwischen diesen Grössen. Betrachten wir, wie es statthaft ist, das Mittel als einen sehr grossen Körper, sodass eine Mittheilung von Wärme an ihn, oder eine Zusammendrückung derselben innerhalb mässiger Grenzen keinen merklichen Einfluss auf seine Temperatur und seinen Druck hat und schreiben wir V , H und E für sein Volum, seine Entropie und seine Energie, so wird Gleichung (1)

$$dE = T dH + P dV$$

welche wir integrieren können, indem wir P und T als constant behandeln. Es ergibt sich

$$E'' - E' = TH'' - TH' - PV'' + PV' \quad (a)$$

wo E' sich auf den Anfangs-, E'' auf den Endzustand des Mittels bezieht. Da nun die Summe der Energie des Körpers und des umgebenden Mittels zwar kleiner werden kann, nicht aber grösser (was durch die Beschaffenheit der angenommenen Hülle bedingt ist), so haben wir

$$[390] \quad \epsilon'' + E'' \leq \epsilon' + E' \quad (b)$$

¹⁾ Da die Untersuchung sich auf Fälle erstrecken soll, in welchen die Theile des Körpers sich in (sichtbarer) Bewegung befinden, so ist es nöthig, den Sinn, in welchem das Wort Energie benutzt wird, zu definiren. Wir wollen das Wort mit Einschluss der kinetischen Energie der sichtbaren Bewegung gebrauchen.

[390] Da ferner die Summe der Entropieen zwar wachsen, nicht aber abnehmen kann, so ist

$$\eta'' + H'' \geq \eta' + H' \quad (c)$$

Schliesslich ist es offenbar, dass

$$v'' + V'' = v' + V' \quad (d)$$

Die vier Gleichungen können nach kleinen Aenderungen wie folgt angeordnet werden

$$\begin{aligned} -E'' + TH'' - PV'' &= -E' + TH' - PV' \\ \varepsilon'' + E'' &\leq \varepsilon' + E' \\ -T\eta'' - TH'' &\leq -T\eta' - TH' \\ Pv'' + PV'' &= Pv' + PV' \end{aligned}$$

Durch Addition folgt

$$\varepsilon'' - T\eta'' + Pv'' \leq \varepsilon' - T\eta' + Pv' \quad (e)$$

Nun bedeuten die beiden Seiten dieser Gleichung offenbar die senkrechten Abstände der Punkte v'' , η'' , ε'' , und v' , η' , ε' oberhalb der Ebene, welche durch den Anfangspunkt geht und den Druck P und die Temperatur T darstellt. Die Gleichung besagt, dass zum Schluss die Entfernung kleiner, oder höchstens gleich der anfänglichen ist. Es ist offenbar unwesentlich, ob diese Entfernungen senkrecht zur Ebene oder normal gemessen werden, oder ob die feste Ebene, welche P und T darstellt, durch den Anfangspunkt geht; doch müssen Entfernungen unterhalb der Ebene als negativ gerechnet werden.

Es ist offenbar, dass das Zeichen der Ungleichheit in (e) gültig ist, wenn es in (b) oder (c) gilt; es gilt daher in (e), wenn irgendwelche Unterschiede des Druckes und der Temperatur zwischen den verschiedenen Theilen des Körpers, oder zwischen dem Körper und dem Mittel besteht, oder wenn ein Theil des Körpers eine sichtbare Bewegung besitzt. (Im letzteren Falle würde bei der Umwandlung dieser Bewegung in Wärme eine Zunahme der Entropie eintreten.) Aber auch wenn der Körper ursprünglich ohne sichtbare Bewegung ist, und überall gleichen Druck und gleiche Temperatur hat, so wird das Zeichen $<$ dennoch gelten, wenn verschiedene Theile des Körpers sich in Zuständen befinden, welche auf der thermodynamischen Fläche durch Punkte mit verschiedener Entfernung von der festen Ebene des P und T dargestellt werden. Denn es gilt sicherlich wenn solche Anfangszustände von Unterschieden des Druckes oder der Temperatur, oder sichtbaren Bewegungen gefolgt werden. Ebenso wird das Ungleichheitszeichen nothwendig gelten, wenn ein Theil des Körpers ohne Aenderung von Druck und Temperatur oder Erzeugung sichtbarer Geschwindigkeit in den Zustand eines anderen Theils übergeht, welcher

durch einen nicht in derselben Entfernung von der festen Ebene des T und P liegenden Punkt dargestellt wird. Dies sind aber die einzigen in diesem Falle möglichen Voraussetzungen, da wir sonst annehmen müssten, dass ein Gleichgewicht [391] besteht, welches für die fraglichen Punkte eine gemeinsame Berührungsebene erfordert, während nach der Voraussetzung die Berührungsebenen der verschiedenen Punkte parallel aber nicht identisch sind.

Die Ergebnisse des vorangehenden Abschnittes können folgendermassen zusammengefasst werden: Wenn nicht der Körper ursprünglich ohne sichtbare Bewegung ist, und sein Zustand, falls er homogen ist, durch einen Punkt der ursprünglichen Fläche darstellbar ist, wo die Berührungsebene der festen Ebene, welche P und T darstellt, parallel ist, oder falls der Zustand des Körpers unhomogen ist, die Punkte der ursprünglichen Fläche, welche die Zustände seiner Theile darstellen, eine gemeinsame Berührungsebene haben, welche der festen Ebene des P und T parallel ist — wenn diese Voraussetzungen nicht erfüllt sind, so werden solche Aenderungen eintreten, dass die Entfernung des Punktes, welcher das Volum, die Entropie und die Energie darstellt, von der festen Ebene kleiner wird (wobei die Entfernungen für Punkte unterhalb der Ebene negativ gerechnet werden). Wir wollen dies Ergebniss auf die Frage nach der Stabilität eines Körpers anwenden, wenn derselbe der Voraussetzung gemäss von einem Mittel von constanter Temperatur und constantem Druck umgeben ist.

Der Zustand des im Gleichgewicht befindlichen Körpers wird durch einen Punkt in der thermodynamischen Fläche dargestellt werden, und da der Druck und die Temperatur dieselben sind, wie im umgebenden Mittel, so können wir die Berührungsebene in diesem Punkte als die feste Ebene wählen, welche P und T darstellt. Befindet sich der Körper im nicht homogenen Zustande, dabei aber im Gleichgewicht, so können wir zum Zwecke dieser Untersuchung über Stabilität entweder einen Punkt der abgeleiteten Fläche als Darstellung seines Zustandes wählen, oder wir können die Punkte der ursprünglichen Fläche benutzen, welche die Zustände der verschiedenen Theile des Körpers darstellen. Diese Punkte besitzen, wie wir gesehen haben (S. 44) eine gemeinsame Berührungsebene, welche identisch mit der Berührungsebene in dem Punkte der abgeleiteten Fläche ist.

Ist nun die Fläche von der Gestalt, dass sie ausser in dem einzigen Berührungspunkte völlig oberhalb der Berührungsebene liegt, so ist das Gleichgewicht nothwendig stabil; denn wird der Zustand des Körpers etwas geändert, indem man entweder einem Theile des-

selben sichtbare Bewegung mittheilt, oder den Zustand eines Theiles ändert, oder einen Theil in irgend einen anderen thermodynamischen Zustand bringt, oder alles gleichzeitig thut, so wird, der das Volum, die Entropie und Energie darstellende Punkt, oberhalb der ursprünglichen Berührungsebene liegen, und der oben ausgesprochene Satz er giebt, dass Vorgänge eintreten werden, welche die Entfernung dieses Punktes von der Ebene vermindern, und dass solche Vorgänge nicht aufhören können, ehe der Körper in seinen ursprünglichen Zustand zurückgebracht ist, wo dieselben wegen der angenommenen Form der Fläche nothwendig aufhören müssen.

[392] Besitzt andererseits die Fläche eine solche Gestalt, dass ein Theil derselben unterhalb der festen Berührungsebene liegt, so wird das Gleichgewicht unstabil sein. Denn es wird offenbar möglich sein, durch eine kleine Aenderung in dem ursprünglichen Zustande des Körpers (dem Zustande des Gleichgewichts mit dem umgebenden Mittel, welcher durch den Berührungspunkt oder die Berührungspunkte dargestellt ist) den Punkt, welcher das Volum, die Energie und die Entropie des Körpers darstellt, unter die feste Berührungsebene zu bringen, in welchem Falle, wie wir aus dem obigen Satze ersehen, Vorgänge eintreten werden, welche den Punkt noch mehr von der Ebene entfernen, und nicht aufhören, bis der ganze Körper in einen Zustand übergegangen ist, der vom ursprünglichen völlig verschieden ist.

Es bleibt noch übrig, den Fall zu betrachten, wo die Fläche, obwohl sie nirgend unter der festen Berührungsebene liegt, diese doch in mehr als einem Punkte trifft. In diesem Falle ist das Gleichgewicht, wie wir aus seiner zwischen den beiden besprochenen Fällen liegenden Beschaffenheit schon voraussehen können, neutral. Denn wenn ein Theil des Körpers aus seinem ursprünglichen Zustande in einen anderen übergeführt wird, der in der thermodynamischen Fläche durch einen in derselben Berührungsebene liegenden Punkt dargestellt wird, so bleibt das Gleichgewicht bestehen. Denn die Voraussetzung bezüglich der Form der Fläche bedingt, dass die Gleichförmigkeit der Temperatur und des Druckes fortbesteht; auch kann der Körper keinerlei natürliche Tendenz haben, völlig in den zweiten Zustand überzugehen oder in den ersten zurückzukehren, denn eine Aenderung von P und T um eine beliebig kleine Grösse würde ausreichen, um eine solch Tendenz aufzuheben, wenn sie existiren sollte, da jeder Punkt durch solche eine unbegrenzt kleine Aenderung von T und P beliebig der entsprechenden Ebene näher gebracht werden könnte.

Es ist zu bemerken, dass in dem Falle, wo die thermodynamische Fläche an einem bestimmten Punkte in beiden Hauptkrümmungen concav nach oben ist, aber irgendwo unterhalb der durch diesen Punkt gelegten Berührungsebene liegt, das Gleichgewicht zwar für unstetige Aenderungen unstabil ist, dagegen stabil für stetige Aenderungen, wie sich ergibt, wenn man das Kriterium der Stabilität auf die Nachbarschaft des fraglichen Punktes beschränkt; das heisst, wenn wir uns den Körper in einem durch einen derartigen Punkt dargestellten Zustande denken, so wird das Gleichgewicht, obwohl es sich als unstabil erweist, wenn wir dem Körper eine kleine Menge desselben Stoffes in einem Zustande zuführen, welcher durch einen Punkt unterhalb der Berührungsebene dargestellt wird, doch stabil sein, wenn die zu einer derartigen unstetigen Aenderung erforderlichen Bedingungen nicht gegenwärtig sind. Ein bekanntes Beispiel hierfür bietet das Wasser dar, wenn es [393] auf Temperaturen erwärmt ist, welche oberhalb des diesem Druck entsprechenden Siedepunkts liegen¹⁾.

Wesentliche Eigenschaften der thermodynamischen Fläche für Stoffe, welche sich im festen, flüssigen und gasförmigen Zustande befinden.

Wir sind nunmehr vorbereitet, uns eine Vorstellung von dem allgemeinen Charakter der ursprünglichen und abgeleiteten Fläche und ihrer gegenseitigen Beziehungen für einen Stoff zu bilden, welcher die Form eines festen, flüssigen und dampfförmigen Körpers annehmen kann. Die ursprüngliche Fläche wird eine dreifache Berührungsebene besitzen, und die Berührung findet an drei Punkten statt, welche die drei gleichzeitig möglichen Zustände darstellen. Ausser in diesen drei Punkten liegt die ursprüngliche Fläche völlig oberhalb der Berührungsebene. Der Theil der Ebene, welcher ein Dreieck bildet, dessen Ecken in den Berührungspunkten liegen, ist

1) Wollen wir in einer einzigen Gleichung die nothwendige und zureichende Bedingung des thermodynamischen Gleichgewichts für einen von einem Mittel constanten Druckes P und constanter Temperatur T umgebenen Körper darstellen, so kann diese Gleichung geschrieben werden

$$\delta (\varepsilon - T \eta + P v) = 0$$

wo δ sich auf die Variation bezieht, welche durch Aenderungen im Zustande der Theile des Körpers und (wenn verschiedene Theile des Körpers sich in verschiedenen Zuständen befinden) Aenderungen in dem Verhältniss der Antheile des Körpers, die sich in diesen Zuständen befinden, hervorgebracht werden. Die Bedingung des stabilen Gleichgewichts ist die, dass der Werth des Klammerausdruckes ein Minimum sei.

derjenige Theil der abgeleiteten Fläche, welcher Gemenge der drei Zustände des Stoffes darstellt. Wir können uns nun vorstellen, dass die Ebene an der unteren Seite der Fläche rollt, indem sie letztere fortdauernd an zwei Punkten berührt, ohne sie zu schneiden. Dies kann in drei Weisen ausgeführt werden, d. h. die Drehung kann von jeder Seite des erwähnten Dreiecks aus begonnen werden. Jedes Paar von Punkten, welche die Ebene gleichzeitig berührt, stellt unmittelbar Zustände dar, welche andauernd neben einander bestehen können. Auf diese Weise entstehen sechs Linien auf der Fläche. Diese haben die gemeinsame Eigenschaft, dass eine Berührungsebene in einem Punkte derselben stets die Fläche in einem anderen Punkt berühren muss. Wir müssen hinzufügen im allgemeinen, denn später werden wir sehen, dass der Satz nicht für den kritischen Punkt gilt. Eine Berührungsebene an jedem Punkte ausserhalb dieser Linien liegt vollständig unterhalb der Fläche, ausgenommen im einzigen Berührungspunkt. Eine Berührungsebene an einem Punkte innerhalb der Linien wird stets die Fläche schneiden. Diese Linien können daher in ihrer Gesamtheit die Grenze absoluter Stabilität heissen und die Fläche ausserhalb derselben die Fläche absoluter Stabilität. Der Theil der Einhüllenden der rollenden Ebene, welcher zwischen dem Linienpaar liegt, das von der Ebene auf der Fläche gezeichnet wird, ist ein Theil der abgeleiteten Fläche und stellt ein Gemenge zweier Zustände des Stoffes dar.

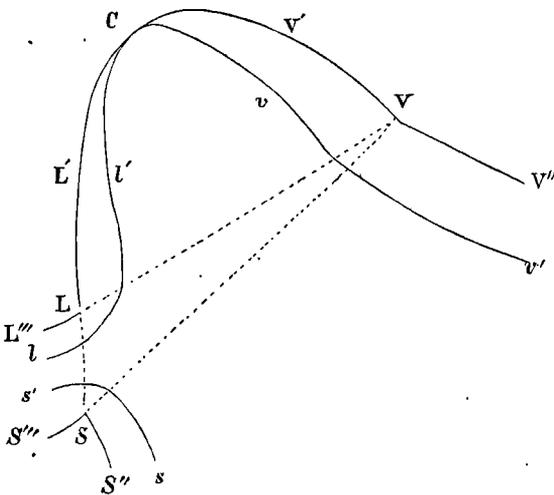


Fig. 2.

Der Theil der Einhüllenden der rollenden Ebene, welcher zwischen dem Linienpaar liegt, das von der Ebene auf der Fläche gezeichnet wird, ist ein Theil der abgeleiteten Fläche und stellt ein Gemenge zweier Zustände des Stoffes dar.

[394] Die Beziehungen dieser Linien und Flächen ist annähernd in horizontaler Projektion¹⁾ in Fig. 2 dargestellt, in welcher die ausgezogenen Linien sich auf die ursprüngliche Fläche beziehen, und die

¹⁾ Eine horizontale Projection der thermodynamischen Fläche ist identisch mit dem auf S. 25 u. ff. dieses Bandes unter dem Namen des Volum-Entropie-Diagramms beschriebenen Diagramm.

punktirten Linien auf die abgeleitete. S , L und V sind die Punkte, welche eine einzige gemeinsame Berührungsebene haben, und gleichzeitig existenzfähigen Zustände des festen, flüssigen und dampfförmigen Stoffes darstellen. Das ebene Dreieck $S L V$ ist die abgeleitete Fläche, welche die Gemenge dieser drei Zustände darstellt. $L L'$ und $V V'$ sind ein Linienpaar, welches durch die rollende Doppelberührungsebene gezogen worden ist; zwischen ihnen liegt die abgeleitete Fläche, welche die Gemenge von Dampf und Flüssigkeit darstellt. $V V''$ und $S S''$ sind ein zweites derartiges Paar; zwischen ihnen liegt die abgeleitete Fläche für Gemenge von Dampf und festem Körper. $S S'''$ und $L L'''$ sind das dritte Paar; zwischen ihnen liegt die abgeleitete Fläche für Gemenge aus festem Stoff und Flüssigkeit. $L''' L L'$, $V' V V''$ und $S'' S S'''$ sind die Grenzen der Flächen, welche die absolut stabilen Zustände des flüssigen, dampfförmigen und festen Körpers darstellen.

Die geometrische Darstellung der Ergebnisse, welche Dr. Andrews (Phil. Trans. 159, 575) bei seinen Versuchen mit Kohlensäure erhalten hat, ist die, dass wenigstens für diesen Stoff die abgeleitete Fläche für das Gemenge von Flüssigkeit und Dampf folgendermassen abschliesst. Während die Berührungsebene auf der ursprünglichen Fläche rollt, nähern sich die beiden Berührungspunkte gegenseitig und fallen schliesslich [395] zusammen. Hier hat das Rollen der Doppelberührungsebene nothwendig sein Ende. Der Punkt, wo die beiden Berührungspunkte zusammenfallen, ist der kritische Punkt. Bevor wir weiter die geometrischen Eigenthümlichkeiten dieses Punktes und ihre physikalische Bedeutung erörtern, wird es angemessen sein, die Beschaffenheit der ursprünglichen Fläche zu untersuchen, welche zwischen den Grenzlilien der absoluten Stabilität liegt.

Zwischen zwei Punkten der ursprünglichen Fläche, welche eine gemeinsame Berührungsebene haben, wie L' und V' in Fig. 2, muss, wenn dort keine Lücke in der ursprünglichen Fläche liegt; offenbar ein Gebiet vorhanden sein, wo die Fläche gegen die Berührungsebene concav ist, wenigstens in einer ihrer Hauptkrümmungen, und welches daher Zustände unstabiler Gleichgewichts sowohl bezüglich stetiger wie unstetiger Aenderungen darstellt (Vgl. S. 51¹⁾). Ziehen wir auf der ursprünglichen Fläche eine Linie, welche sie in Theile stabiler und unstabiler Gleichgewichts bezüglich stetiger Aenderungen trennt,

¹⁾ Dies ist dasselbe Ergebniss, welches Professor J. Thomson mittelst der in der Anmerkung S. 41 erwähnten Fläche erhalten hat.

d. h. welche das nach beiden Hauptkrümmungen aufwärts concave Gebiet von dem trennt, welches nach einer oder beiden Hauptkrümmungen abwärts concav ist, so muss diese Linie, welche wir die Grenze der wesentlichen Instabilität nennen können, eine Gestalt ungefähr wie $l'CVV'ss'$ in Fig. 2 haben. Sie berührt die Grenze der absoluten Stabilität im kritischen Punkt C. Denn wir können ein Punktpaar in LC und VC mit einer gemeinsamen Berührungsebene so nahe an C nehmen, wie wir wollen, so wird doch die Linie, welche auf der ursprünglichen Fläche zwischen beiden Punkten durch den Durchschnitt einer Ebene gebildet wird, die zur Berührungsebene senkrecht steht, stets durch ein Gebiet der Instabilität gehen.

Die geometrischen Eigenschaften des kritischen Punktes auf unserer Fläche können noch klarer gemacht werden, wenn man sich die Krümmungslinie auf der Fläche für eine der Hauptkrümmungen gezogen denkt, namentlich diejenige, welche verschiedene Zeichen auf den beiden Seiten der Grenze der wesentlichen Instabilität hat. Die Krümmungslinien, welche diese Linie treffen, werden sie im Allgemeinen kreuzen. An jedem Punkte, wo sie es thun, werden sie, da das Zeichen ihrer Krümmung dort wechselt, die Berührungsebene der Fläche an dieser Stelle schneiden, und somit schneidet die Fläche selbst die Berührungsebene. Wo aber eine dieser Krümmungslinien die Grenze der wesentlichen Instabilität berührt, ohne sie zu kreuzen, so dass ihre Krümmung stets positiv bleibt (die Krümmungen, deren Concavität auf der oberen Seite der Fläche liegt, sollen positiv gerechnet werden), so schneidet die Fläche offenbar nicht die Berührungsebene, sondern hat mit ihr im Durchschnitt der kleinsten Krümmung eine Berührung dritter Ordnung. Daher muss der kritische Punkt ein Punkt sein [396], wo die Linie derjenigen Hauptkrümmung, welche ihr Zeichen ändert, die Linie berührt, welche die positiven Krümmungen von den negativen trennt.

Aus den letzten Paragraphen können wir die folgenden physikalischen Eigenschaften des kritischen Zustandes ableiten: Obwohl derselbe ein Grenzzustand für Stabilität und Instabilität für stetige Aenderungen ist, und obwohl derartige Grenzzustände im Allgemeinen für solche Aenderungen unstabil sind, so ist der kritische Zustand dennoch für dieselben stabil. Ein ähnlicher Satz gilt bezüglich der absoluten Stabilität, d. h. wenn wir den Unterschied zwischen stetigen und unstetigen Aenderungen ausser Betracht lassen, nämlich, dass obwohl der kritische Zustand ein Grenzzustand zwischen Stabilität und Instabilität ist, und das Gleichgewicht solcher Grenzzustände im

Allgemeinen neutral ist (wenn wir den Stoff von einem Mittel mit constanter Temperatur und constantem Druck umgeben annehmen), so ist doch das des kritischen Punktes stabil.

Aus dem, was über die Krümmung der ursprünglichen Fläche im kritischen Punkt gesagt worden ist, geht hervor, dass wenn wir einen Punkt in dieser Fläche unbegrenzt nahe am kritischen Punkt so annehmen, dass die Berührungsebenen für diese beiden Punkte sich in einer Linie schneiden, welche zur Ebene kleinster Krümmung im kritischen Punkt senkrecht steht, so wird der Winkel bei der Berührungsebene von derselben Ordnung sein, wie der Cubus der Entfernung dieser Punkte. Daraus folgt beim kritischen Punkt .

$$\begin{aligned} \left(\frac{dp}{dv}\right)_t = 0 \quad \left(\frac{dp}{d\eta}\right)_t = 0 \quad \left(\frac{dt}{dv}\right)_p = 0 \quad \left(\frac{dt}{d\eta}\right)_p = 0 \\ \left(\frac{d^2p}{dv^2}\right)_t = 0 \quad \left(\frac{d^2p}{d\eta^2}\right)_t = 0 \quad \left(\frac{d^2t}{dv^2}\right)_p = 0 \quad \left(\frac{d^2t}{d\eta^2}\right)_p = 0 \end{aligned}$$

und denken wir uns die isothermische und isopiestiche (Linie gleichen Druckes) Linien für den kritischen Punkt auf der ursprünglichen Fläche gezogen, so werden diese Linien eine Berührung zweiter¹⁾ Ordnung haben.

Nun kann die Elasticität des Stoffes bei constanter Temperatur und seine spezifische Wärme bei constantem Druck durch die Gleichungen

$$e = -v \left(\frac{dp}{dv}\right)_t, \quad s = t \left(\frac{d\eta}{dt}\right)_p$$

definiert werden. Es ist daher beim kritischen Punkt

$$\begin{aligned} e = 0 \quad \frac{1}{s} = 0 \\ \left(\frac{de}{dv}\right)_t = 0 \quad \left(\frac{de}{d\eta}\right)_t = 0 \quad \left(\frac{d^1s}{dv}\right)_p = 0 \quad \left(\frac{d^1s}{d\eta}\right)_p = 0 \end{aligned}$$

Die vier letzten Gleichungen gelten auch, wenn p für t gesetzt wird, und umgekehrt.

[397] Wir haben gesehen, dass im Falle solcher Stoffe, welche stetig vom flüssigen zum Dampfzustande übergehen können, ein Theil der ursprünglichen Fläche Zustände darstellen muss, welche wesentlich unstabil (d. h. unstabil bezüglich stetiger Aenderungen) sind und daher andauernd nur in sehr begrenzten Räumen existiren können, falls nicht die ursprüngliche Fläche in einer Linie, welche durch den kritischen Punkt geht, plötzlich endet. Es folgt nicht nothwendig, dass derartige Zustände überhaupt nicht hergestellt werden können. Es scheint ganz möglich, dass ein ursprünglich im kritischen Zustande

¹⁾ Im Original stand irrtümlich dritter. J. W. G. 1891.

befindlicher Stoff eine so schnelle Ausdehnung erfahren kann, dass er, da die Zeit für eine merkliche Leitung der Wärme zu kurz ist, in einen dieser Zustände wesentlicher Instabilität übergeht. Ein anderes Ergebniss ist unter der Voraussetzung, dass keine Wärme abgeleitet wird, nicht möglich, da diese bedingt, dass alle Punkte, welche den Zustand des Körpers darstellen, auf der isentropischen (adiabatischen) Linie des kritischen Punktes auf der ursprünglichen Fläche liegen. Es ist zu bemerken, dass bezüglich der so begrenzten Zustandsänderungen des Stoffes keine Instabilität besteht, da diese Linie (der ebene Durchschnitt der ursprünglichen Fläche senkrecht zur η -Achse) nach oben concav ist, wie aus der Thatsache hervorgeht, dass die ursprüngliche Fläche vollständig oberhalb der Berührungsebene für den kritischen Punkt liegt.

Wir können uns Compressions- und Dilatationswellen denken, welche sich durch eine im kritischen Zustande befindliche Flüssigkeit fortpflanzen. Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit hängt von dem Werthe von $\left(\frac{dp}{d\eta}\right)_\eta$, d. h. von $-\left(\frac{d^2\epsilon}{d\eta^2}\right)_\eta$ ab. Für eine Compressionswelle ist nun dieser Werth dieser Ausdrücke durch die Form der isentropischen Linie auf der ursprünglichen Fläche bestimmt. Hat die Expansionswelle annähernd dieselbe Geschwindigkeit wie die Compressionswelle, so folgt, dass der unter diesen Umständen sich ausdehnende Stoff in einem Zustande bleibt, welcher durch die ursprüngliche Fläche dargestellt wird, was die Verwirklichung von Zuständen wesentlicher Instabilität bedingt. Der Werth von $\left(\frac{d^2\epsilon}{d\eta^2}\right)_\eta$ in der abgeleiteten Fläche ist, wie bemerkt werden wird, gänzlich verschieden von demselben in der ursprünglichen Fläche, da die Krümmung dieser beiden Flächen beim kritischen Punkt verschieden ist.

Der Fall ist anders bezüglich des Theils der Fläche zwischen der Grenze der absoluten Stabilität und der Grenze der wesentlichen Stabilität. Hier besitzen wir von einigen der dargestellten Zuständen experimentelle Kenntniss. Für Wasser ist es beispielsweise wohlbekannt, dass flüssige Zustände ausserhalb der Grenze der absoluten Stabilität möglich sind, sowohl ausserhalb des Theiles LL' der Grenze, wo gewöhnlich die Verdampfung, wie auch des Theiles LL'' , wo gewöhnlich Erstarrung eintritt. Auch der Dampf kann ausserhalb der Grenze absoluter Stabilität bestehen, d. h. [398] er kann bei gegebenen Temperaturen unter Drucken existiren, welche grösser sind, als der des Gleichgewichts zwischen dem Dampf und seiner Flüssigkeit, wenn beide sich bei der Temperatur in einer ebenen Fläche berühren, indem

die von W. Thomson in seiner Abhandlung: „On the equilibrium of a vapor at the curved surface of a liquid“ (Proc. Roy. Soc. Edinb. 1869—70 und Phil. Mag. 42, 448) durchgeführten Betrachtungen keinem Zweifel Raum gaben. Durch Versuche, wie der von Prof. J. Thomson in der oben erwähnten Abhandlung vorgeschlagene, könnten wir in den Stand gesetzt werden, Dämpfe noch weiter über die Grenze der absoluten Stabilität hinaus zu führen¹⁾. Da der für feste Körper charakteristische Widerstand gegen Formänderungen sich offenbar einer stetigen Zustandsänderung widersetzt, welche innerhalb dieser beginnt, so können feste Stoffe zweifellos sehr weit ausserhalb der Grenze absoluter Stabilität bestehen.

Die Fläche absoluter Stabilität bildet mit dem Dreieck, welches Gemenge der drei Zustände darstellt, und den drei beschriebenen Regelflächen, welche Gemenge je zweier Zustände darstellen, eine ununterbrochene Fläche, welche überall nach oben concav ist, ausgenommen in ihrem ebenen Theil, und einen einzigen Werth von ϵ für jeden gegebenen Werth von η und v hat. Daraus folgt, da t nothwendig positiv ist, dass sie auch nur einen Werth von η für alle v und ϵ hat. Kann Verdampfung bei jeder Temperatur über 0 eintreten, so ist p überall positiv, und die Fläche hat nur einen Werth von v für alle η und ϵ . Sie bildet die Fläche der zerstreuten Energie. Betrachten wir alle Punkte, welche das Volum, die Entropie und die Energie des Körpers in allen möglichen, nicht nur den Gleichgewichtszuständen darstellen, so bilden diese [399] einen körperlichen

¹⁾ Experimentiren wir mit einer Flüssigkeit, welche die Wände des einschliessenden Gefässes nicht benetzt, so können wir die Nothwendigkeit vermeiden, das Gefäss heisser zu erhalten als den Dampf, um Condensation auszuschliessen. Wird eine Glaskugel mit einer genügend langen Röhre senkrecht in eine Quecksilberwanne gestellt, wobei die Röhre Quecksilber und den Dampf desselben, die Kugel nur Dampf enthalten soll, so bietet die Höhe des Quecksilbers in der Röhre ein bequemes und genaues Mittel zur Messung des Dampfdruckes. Wird die Röhre am Gipfel der Flüssigkeitssäule über die Temperatur der Kugel erhitzt, so würde in letzterer Verdichtung eintreten, wenn die Flüssigkeit die Gefässwände benetzte. Da dies aber nicht der Fall ist, so ist wahrscheinlich, dass wenn der Versuch mit angemessener Vorsicht ausgeführt wird, innerhalb gewisser Temperaturgrenzen keine Verdichtung eintreten wird. Sollte Verflüssigung eintreten, so würde sie leicht zu bemerken sein, namentlich, wenn die Kugel abwärts gebogen ist, so dass das verdichtete Quecksilber nicht in die Röhre zurückläuft. So lange keine Verflüssigung eintritt, ist es leicht, der Kugel und der Quecksilbersäule in der Röhre beliebige (verschiedene) Temperaturen zu ertheilen. Die Temperatur der letzteren wird den Dampfdruck in der Kugel bestimmen. Auf diese Weise scheint es möglich zu sein, in der Kugel Quecksilberdampf von grösserem Druck als dem Druck des für diese Temperatur gesättigten Dampfes zu erhalten.

Raum, welcher nach gewissen Richtungen unbegrenzt, nach anderen durch diese Fläche begrenzt ist¹⁾.

Die durch das Rollen der Doppelberührungsebene auf der ursprünglichen Fläche bezeichneten Linien, welche wir die Grenze der absoluten Stabilität genannt haben, enden nicht an den Ecken des Dreiecks, welches ein Gemenge der drei Zustände darstellt. Denn berührt die Ebene in diesen drei Punkten die ursprüngliche Fläche, so kann sie auf der Fläche als Doppelberührungsebene nicht nur in der Weise zu rollen beginnen, dass sie die Fläche an einem der drei Punkte verlässt, sondern auch durch eine Drehung nach der entgegengesetzten Seite. In letzterem Falle bilden indessen die durch die Berührungspunkte auf der ursprünglichen Fläche bezeichneten Linien keinen Theil der Grenze absoluter Stabilität. Und die Theile der Einhüllenden der rollenden Ebene zwischen diesen Linien sind zwar eine Fortsetzung der Regelflächen, welche vorher beschrieben worden

1) Diese Beschreibung der Fläche zerstreuter Energie gilt für einen Stoff, welcher in fester, flüssiger und Dampfform bestehen kann und keine Unregelmässigkeiten seines thermodynamischen Verhaltens zeigt. Welches aber auch die Form der ursprünglichen Fläche sein mag, wenn wir den Theil derselben nehmen, welcher nicht von ihren Berührungsebenen geschnitten wird, nebst allen abgeleiteten Ebenen und Regelflächen, welche ähnlich, wie beschrieben durch feste oder rollende Ebenen gebildet werden können, die die ursprüngliche Fläche nicht schneiden, so werden alle diese Stücke eine zusammenhängende Fläche bilden, welche, wenn wir den etwa vorhandenen Theil, wo $p < 0$, verwerfen, die Fläche zerstreuter Energie darstellt und die oben erwähnten geometrischen Eigenschaften besitzt.

Indessen wird kein Theil vorhanden sein, in welchem $p < 0$, wenn eine angebbare Temperatur vorhanden ist, bei welcher der Stoff die Eigenschaften eines vollkommenen Gases besitzt, ausser wenn sein Volum kleiner ist, als eine bestimmte Grösse v' . Denn die Gleichungen einer isothermischen Linie in der thermodynamischen Fläche eines vollkommenen Gases sind (vgl. die Gleichungen (B) und (E), S. 15 u. 16.)

$$\begin{aligned} \varepsilon &= C \\ \eta &= a \log v + C' \end{aligned}$$

Die isothermische Linie t' in der thermodynamischen Fläche des fraglichen Stoffes muss daher dieselben Gleichungen in dem Theile haben, wo v grösser ist als die Constante v' . Ist nun an einem Punkt in dieser Fläche $p < 0$ und $t > 0$, so wird die Gleichung der Berührungsebene in diesem Punkte sein

$$\varepsilon = m\eta + nv + C''$$

wo m die Temperatur und $-n$ der Druck für den Berührungspunkt ist, so dass m und n beide positiv sind. Nun ist es offenbar möglich für v einen so grossen Werth in der Gleichung für die Isotherme anzunehmen, dass der so bestimmte Punkt unterhalb der Berührungsebene liegt. Dann aber schneidet die Berührungsebene die ursprüngliche Fläche, und der Punkt der thermodynamischen Fläche, für welchen $p < 0$ kann nicht zu den im letzten Paragraphen erwähnten Flächen gehören, welche ein zusammenhängendes Ganzes bilden.

sind, und stellen Zustände des Körpers dar, welche wenigstens theilweise verwirklicht werden können, sie sind aber von geringerem Interesse, da sie einerseits keinen Theil der [400] Fläche zerstreuter Energie bilden, andererseits nicht das theoretische Interesse haben, welches der ursprünglichen Fläche zukommt.

Aufgaben bezüglich der Fläche zerstreuter Energie.

Die Fläche zerstreuter Energie findet eine wichtige Anwendung auf eine gewisse Gruppe von Aufgaben, welche die Resultate betreffen, die mit einem gegebenen Körper oder System von Körpern in einem gegebenen Anfangszustande theoretisch möglich sind.

Es werde z. B. nach dem grössten Betrage mechanischer Arbeit gefragt, welche aus einer gegebenen Menge eines bestimmten Stoffes in einem bestimmten Anfangszustande erlangt werden kann, ohne entweder das gesammte Volum zu vermehren, oder Wärme aus der Umgebung ausser von solchen Körpern aufzunehmen, die am Schlusse des Vorganges in ihrem ursprünglichen Zustande zurückgelassen werden. Dieser Betrag ist die nutzbare Energie des Körpers genannt worden. Der Anfangszustand des Körpers wird so angenommen, dass der Körper aus demselben in einen Zustand zerstreuter Energie durch umkehrbare Vorgänge gebracht werden kann.

Befindet sich der Körper von vornherein in einem Zustande, welcher durch einen Punkt auf der Fläche zerstreuter Energie dargestellt wird, so kann natürlich unter den gegebenen Bedingungen keine Arbeit aus ihm erhalten werden. Ist aber der Körper in einem Zustande thermodynamischen Gleichgewichts, welcher demnach durch einen Punkt der thermodynamischen Oberfläche dargestellt ist, so kann ein gewisser Betrag nutzbarer Energie für die Gewinnung von Arbeit aus ihm erhalten werden, wenn dieser Punkt nicht in der Fläche zerstreuter Energie liegt, und der Körper daher unstabil für unstetige Aenderungen ist. Oder der Körper hat, wenn er fest ist und sich sonst in einem durchweg gleichförmigen Zustande befindet, verschiedenen Druck nach verschiedenen Richtungen, und kann auf diese Weise eine gewisse Menge nutzbarer Energie enthalten. Oder wenn sich verschiedene Theile des Körpers in verschiedenen Zuständen befinden, so wird dies im Allgemeinen eine Quelle nutzbarer Energie sein. Schliesslich brauchen wir auch nicht den Fall auszuschliessen, dass der Körper eine sichtbare Bewegung besitzt, und seine lebendige Kraft nutzbare Energie darstellt. In jedem Falle müssen wir das anfängliche Volum, die anfängliche Energie und Entropie des Körpers

finden, welche die Summe der entsprechenden Anfangswerthe der Theile des Körpers sind. („Energie“ wird hier die lebendige Kraft der sichtbaren Bewegung einschliessend gebraucht.) Diese Werthe von v , ϵ und η werden die Lage eines gewissen Punktes bestimmen, welcher uns den Anfangszustand darstellt.

Nun erfordert die Bedingung, dass keine Wärme auf äussere Körper übergehen soll, dass die schliessliche Entropie des Körpers nicht kleiner als die anfängliche sein soll, da sie nur unter Verletzung dieser Bedingung kleiner werden könnte. Die Aufgabe kann daher auf die folgende zurückgeführt werden: es ist der Betrag zu finden, um welchen die Energie des Körpers vermindert werden kann [401] ohne sein Volum zu vermehren oder seine Entropie zu vermindern. Diese Grösse wird geometrisch durch die Entfernung des den Anfangszustand darstellenden Punktes von der Fläche zerstreuter Energie, gemessen parallel der ϵ -Achse, dargestellt.

Wir betrachten eine andere Aufgabe. Ein bestimmter Anfangszustand ist wie vorher gegeben. Von äusseren Körpern soll Arbeit weder aufgenommen noch abgegeben werden. Wärme soll aufgenommen und abgegeben werden, aber so, dass die algebraische Summe aller aus- und eingegangenen Wärmemengen Null ist. Solche Körper, welche nach Ablauf des Vorganges in ihren Anfangszustand zurückgekehrt sind, sollen von beiden Bedingungen befreit sein. Auch soll keine Volumzunahme des Körpers stattfinden. Es ist der grösste Betrag zu ermitteln, um welchen unter diesen Umständen die Entropie eines äusseren Systems vermindert werden kann. Es ist dies offenbar der Betrag, um welchen die Entropie des Körpers vermehrt werden kann, ohne seine Energie zu ändern oder sein Volum zu vermehren, und derselbe wird geometrisch durch die Entfernung zwischen dem Punkt, der den Anfangszustand darstellt und der Fläche zerstreuter Energie dargestellt sein, wenn diese parallel der η -Achse gemessen wird. Es kann dies die Capacität des Körpers für Entropie in dem gegebenen Zustande genannt werden¹⁾.

¹⁾ Es ist der Mühe werth, die Aufmerksamkeit auf die Aehnlichkeiten und Unterschiede dieser Aufgabe und der vorigen zu richten. Im ersten Falle ist die Frage virtuell: wie gross ist das Gewicht, welches der Zustand des Körpers uns auf eine gegebene Höhe zu heben gestattet, ohne dass irgend welche andere Aenderungen in den äusseren Körpern stattfinden? Im zweiten Falle ist die Frage virtuell: welchen Betrag von Wärme gestattet uns der Zustand des Körpers einem äusseren Körper bei einer bestimmten Temperatur zu entziehen, und einem anderen bei einer bestimmten höheren Temperatur mitzutheilen? Damit die numerischen Werthe der nutzbaren Energie und der Capacität für Entropie identisch mit den Antworten auf jene Fragen

Drittens. Es ist ein gewisser Anfangszustand des Körpers wie früher gegeben. Von äusseren Körpern soll keine Arbeit gethan oder empfangen werden, noch soll Wärme von oder zu ihnen übergehen;

werden, muss im ersten Falle das Gewicht in Kräfteinheiten gemessen werden, die gegebene Höhe die Längeneinheit sein, und im zweiten Falle muss der Unterschied der Reciproken der gegebenen Temperatur gleich Eins sein. Ziehen wir vor, den Gefrier- und Siedepunkt als die festen Temperaturen zu wählen, so wird, da $\frac{1}{273} - \frac{1}{373} = 0.00098$, die Capacität des Körpers für Entropie gleich der 0.00098 fachen Wärmemenge sein, welche er uns vom Gefrierpunkt zum Siedepunkt zu erheben gestattet (d. h. die Wärmemenge ist einem Körper zu entnehmen, dessen Temperatur beständig auf dem Gefrierpunkt bleibt, und einem anderen mitzuthellen, dessen Temperatur beständig die des Siedepunktes ist).

Die Beziehung dieser Grössen zu einander und zu der Fläche zerstreuter Energie sind in der Fig. 3 erläutert, welche eine zur v -Achse senkrechte Ebene darstellt, die durch den Punkt A, den Anfangszustand des Körpers, geht. MN ist der Durchschnitt durch die Fläche zerstreuter Energie. Q_ε und Q_η sind Durchschnitt der Ebenen $\eta = 0$ und $\varepsilon = 0$ und daher parallel den Achsen ε und η . AD und AE sind die Energie und die Entropie des Körpers in seinem Anfangszustande, AB und AC seine nutzbare Energie und Capacität für Entropie. Es ergiebt sich unmittelbar, dass wenn entweder die nutzbare Energie oder die Capacität für Entropie Null ist, die andere Grösse es auch sein muss. Abgesehen von diesem Falle kann jede dieser Grössen sich ändern, ohne die andere zu beeinflussen. Denn es ist offenbar mit Rücksicht auf die Krümmung der Fläche zerstreuter Energie möglich, die Lage des den Anfangszustand darstellenden Punktes so zu ändern, dass seine Entfernung von der Fläche, parallel der einen Achse gemessen, variiert, ohne dass dieselbe, parallel der andern Achse gemessen, einen andern Werth annimmt.

Da die verschiedene Bedeutung, in welcher das Wort Entropie von verschiedenen Autoren gebraucht worden ist, Missverständnisse hervorrufen könnte, so mag es am Platze sein, einige Worte über die Terminologie dieses Gegenstandes hinzuzufügen. Hätte Professor Clausius Entropie gemäss der Gleichung

$$dS = -\frac{dQ}{T}$$

definiert, statt (Mechanische Wärmetheorie, Abh. IX, § 14. Pogg. Ann. Juli 1865)

$$dS = \frac{dQ}{T}$$

wo S die Entropie, T die Temperatur eines Körpers und dQ das Element der ihm mitgetheilten Wärme, so würde das, was hier Capacität für Entropie genannt worden ist, natürlicherweise nutzbare Entropie genannt werden, ein bequemerer Ausdruck wegen seiner Analogie mit der nutzbaren Energie. Ein derartiger Unter-

Körper, in denen keine bleibenden Aenderungen hervorgerufen werden, sollen wie früher von beiden Bedingungen befreit sein. Es ist der Betrag zu finden, um welchen das Volum des Körpers [402] vermindert werden kann, wenn für diesen Zweck, den Bedingungen gemäss, nur die aus dem Körper selbst entnommene Kraft benutzt werden soll. Die Bedingungen [403] erfordern, dass die Energie des Körpers nicht geändert und seine Entropie nicht vermindert werden soll. Somit ist die gesuchte Grösse durch die parallel der Volumachse gemessene Entfernung des den Anfangszustand darstellenden Punktes von der Fläche zerstreuter Energie gegeben.

Viertens. Ein Anfangszustand des Körpers ist wie früher gegeben. Das Volum soll nicht zunehmen. Von äusseren Körpern soll keine Arbeit gethan oder empfangen werden, auch keine Wärme aufgenommen oder abgegeben werden, ausgenommen von einem Körper mit der constanten Temperatur t' . Wie früher sollen von den letzteren Bedingungen alle äusseren Körper ausgenommen werden, welche keine dauernden Aenderungen erfahren. Es soll die grösste Wärmemenge gefunden werden, welche unter den gegebenen Bedingungen dem Körper von constanter Temperatur abgegeben, und ebenso die grösste Wärmemenge, welche ihm entzogen werden kann. Wird durch den Punkt des Anfangszustandes eine Gerade in der Ebene senkrecht zur v -Achse so gezogen, dass die Tangente ihres Winkels mit der γ -Achse der gegebenen Temperatur t' gleich ist, so

schied in der Definition der Entropie würde keinen Unterschied in der Gestalt der thermodynamischen Fläche, noch auch einen in unseren geometrischen Constructionen bedingen, wenn wir nur annehmen, dass die Richtung umgekehrt wird, nach welcher die Entropie positiv gerechnet wird. Es wäre nur nothwendig, $-\eta$ für η in die Gleichungen zu setzen und die entsprechenden Aenderungen im Text vorzunehmen. Professor Tait hat vorgeschlagen, das Wort Entropie „im entgegengesetzten Sinne als wie Clausius es benutzt hat“, anzuwenden (Thermodynamics, § 48. Vgl. auch § 178), was zu bedeuten scheint, dass er den Werth derselben nach der ersten der oben gegebenen Gleichungen definiren will. Später scheint er indessen das Wort in dem Sinne zu brauchen, um nutzbare Energie zu bezeichnen (§ 182, 2. Theorem). Professor Maxwell braucht das Wort Entropie als synonym mit nutzbarer Energie, mit der irrthümlichen Behauptung, dass Clausius es braucht, um den nicht nutzbaren Theil der Energie zu bezeichnen (Theory of Heat, p. 186 und 188). Der Ausdruck Entropie bei Clausius bezeichnet indessen nicht eine Grösse derselben Art (d. h. die nach derselben Einheit gemessen werden kann), wie Energie, wie aus der oben citirten Gleichung hervorgeht, in welcher Q (Wärme) eine Grösse bedeutet, die durch die Einheit der Energie zu messen ist; da die Einheit von T (Temperatur) willkürlich ist, so sind offenbar S und Q durch verschiedene Einheiten gemessen. Es mag hinzugefügt werden, dass Entropie nach der Definition von Clausius synonym mit der thermodynamischen Function von Rankine ist.

kann leicht gezeigt werden, dass die vertikalen Projectionen der beiden Theile dieser durch die Fläche zerstreuter Energie begrenzten Linie, welche durch den Punkt des Anfangszustandes getheilt wird, die beiden gesuchten Grössen darstellen¹⁾.

Diese Aufgaben können so abgeändert werden, dass sie sich mehr den ökonomischen Problemen nähern, welche sich gewöhnlich einstellen, wenn wir den Körper mit einem Mittel von constanter Temperatur umgeben denken, und den Körper mit dem Mittel zusammen die Stelle des Körpers in der vorigen Aufgabe einnehmen lassen. Das Ergebniss ist das folgende:

Nehmen wir eine Ebene an, welche den constanten Druck und die constante Temperatur des Mittels darstellt und die Fläche zerstreuter Energie berührt, so wird die Entfernung des den Anfangszustand des Körpers darstellenden Punktes von dieser Ebene parallel der x -Achse die nutzbare Energie, die Entfernung parallel der r -Achse die Capacität für Entropie, die Entfernung parallel der v -Achse das grösste Vacuum messen, welches dem Körper oder dem Mittel erzeugt werden kann (wenn alle Kräfte dem [404] Körper und dem Mittel entnommen werden); wird eine Gerade durch den Punkt in einer zur v -Achse senkrechten Ebene gezogen, so wird die verticale Projection des Stückes dieser Linie zwischen dem Punkt und der Berührungsebene die grösste Wärmemenge darstellen, welche einem anderen Körper entzogen oder mitgetheilt werden kann, dessen Temperatur der Tangente des Neigungswinkels dieser Geraden gegen den Horizont gleich ist. (Sie wird die grösste Wärmemenge darstellen, welche dem Körper von constanter Temperatur mitgetheilt werden kann, wenn diese Temperatur höher ist, als die des Mittels; im umgekehrten Falle giebt sie die grösste Wärmemenge an, welche dem Körper entzogen werden kann.) In allen diesen Fällen stellt der Berührungspunkt zwischen der Ebene und der Fläche zerstreuter Energie den Endzustand des gegebenen Körpers dar.

Wird die Ebene, welche die Temperatur und den Druck des Mittels darstellt, durch den Punkt gelegt, welcher einen bestimmten Anfangszustand des Körpers darstellt, so wird der Theil der Ebene, welcher innerhalb der Fläche zerstreuter Energie liegt, bezüglich des

¹⁾ Wenn in Fig. 3 die Gerade MAN so gezogen ist, dass $\text{tang } NAC = v'$, so ist MR die grösste Wärmemenge, welche dem Körper von constanter Temperatur mitgetheilt werden kann, und NS die grösste Wärmemenge, welche ihm entzogen werden kann.

Volums, der Energie und der Entropie alle Zustände darstellen, in welche der Körper durch umkehrbare Vorgänge gebracht werden kann, ohne in äusseren Körpern (ausgenommen das Mittel) dauernde Zustandsänderungen hervorzubringen, und der geschlossene Raum zwischen dieser ebenen Figur und der Fläche zerstreuter Energie wird alle Zustände darstellen, in welche der Körper durch irgend welche Zustände gebracht werden kann, ohne dass dauernde Aenderungen in äusseren Körpern (ausser im Mittel) hervorgebracht werden¹⁾.

1) Der betrachtete Körper ist während dieser Untersuchung stets als homogen der Substanz nach angesehen worden. Nehmen wir aber irgend ein beliebiges mechanisches Gebilde an, und lassen wir für jeden beliebigen Zustand desselben einen Punkt bestimmt sein, dessen Coordinaten dem Gesamtwert der Volums, der Entropie und der Energie gleich sind, so werden die so bestimmten Punkte offenbar einen bestimmten geschlossenen Raum erfüllen, welcher nach gewissen Richtungen von der Fläche zerstreuter Energie begrenzt ist. In diesen Zuständen ist die Temperatur nothwendig gleichförmig in dem ganzen Gebilde; der Druck kann sich ändern (z. B. im Falle einer sehr grossen Masse, wie ein Planet), jedoch wird es überall möglich sein, das Gleichgewicht (im Zustande zerstreuter Energie) durch die Anwendung eines gleichförmigen Oberflächendruckes zu erhalten. Dieser Druck und die gleichförmige Temperatur des Gebildes werden durch die Neigung der Fläche zerstreuter Energie gemäss der Regel auf S. 41 dargestellt werden. Und bezüglich solcher Aufgaben wie sie auf den letzten fünf Seiten dieser Abhandlung erörtert worden sind, wird diese Fläche in Bezug auf das Gebilde, welches es darstellt, völlig ähnliche Eigenschaften besitzen, wie die Fläche zerstreuter Energie eines homogenen Körpers.

III. Ueber das Gleichgewicht heterogener Stoffe.

Transactions of the Connecticut Academy Vol. III.

„Die Energie der Welt ist constant
„Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.“
Clausius.

[108] Das Verständniss der Gesetze, welche alle materiellen Gebilde beherrschen, wird erheblich erleichtert, wenn man die Energie und Entropie des Gebildes in den verschiedenen Zuständen betrachtet, deren es fähig ist. Da der Unterschied der Energiewerthe für zwei beliebige Zustände die Summe von Wärme und Arbeit darstellt, welche von dem Gebilde beim Uebergang aus einem Zustande in den anderen aufgenommen oder abgegeben worden sind, und da der Unterschied der Entropie die Grenze aller möglichen Werthe des Integrals $\int \frac{dQ}{t}$ darstellt (wo dQ das Differential der Wärme, welche aus äusseren Quellen aufgenommen worden ist, und t die Temperatur des aufnehmenden Theils des Gebildes bedeutet), so charakterisiren die veränderlichen Werthe der Energie und Entropie in allem, was wesentlich ist, die Wirkungen, welche das Gebilde beim Uebergange aus einem Zustande in den anderen hervorbringen kann. Denn mit Hilfe mechanischer und thermodynamischer Vorrichtungen, die als theoretisch vollkommen voraus gesetzt werden, kann jeder zugeführter Betrag von Arbeit und Wärme in einen anderen umgewandelt werden, welcher von jenem nicht verschieden ist, weder in Bezug auf die Summe von Wärme und Arbeit zusammen genommen, noch in Bezug auf den Werth des Integrals $\int \frac{dQ}{t}$. Indessen haben die Energie und Entropie ihre vorwiegende Bedeutung nicht nur für die äusseren Beziehungen des Gebildes. Wie in dem Falle rein mechanischer Gebilde (wie solche in der theoretischen Mechanik betrachtet worden), welche nur eine Art der Wirkung auf andere Gebilde auszuüben vermögen,

nämlich die Leistung mechanischer Arbeit, diejenige Funktion, welche die Fähigkeit des Gebildes zu dieser Art der Wirkung darstellt, eine wesentliche Rolle in der Theorie des Gleichgewichts spielt, indem die Bedingung des Gleichgewichts dahin ausgesprochen werden kann, dass die Variation dieser Funktion gleich Null werden muss, so gewähren für thermodynamische Gebilde (zu welchen alle materiellen Gebilde thatsächlich gehören), welche zwei Arten der Wirkung nach aussen ausüben können, die beiden Funktionen, welche diese doppelte Fähigkeit ausdrücken, ein fast ebenso einfaches Kriterium des Gleichgewichts.

[109] Kriterien des Gleichgewichts und der Beständigkeit.

Das Kriterium des Gleichgewichts für ein materielles Gebilde, welches von allen äusseren Einflüssen abgesondert ist, kann in einer von den beiden vollkommen gleichwerthigen Formen ausgesprochen werden.

I. Zum Gleichgewicht eines abgesonderten Gebildes ist es nothwendig und hinreichend, dass für alle möglichen Aenderungen in dem Zustande des Gebildes, welche seine Energie unverändert lassen, die Aenderung der Entropie Null oder negativ ist. Bedeutet ϵ die Energie und η die Entropie des Gebildes, und benutzen wir einen angefügten Buchstaben, um bei der Variation die Grösse zu bezeichnen, welche unverändert bleiben soll, so kann die Bedingung des Gleichgewichts geschrieben werden

$$(\delta\eta)_\epsilon \leq 0 \quad (1)$$

II. Zum Gleichgewicht eines abgesonderten Gebildes ist es nothwendig und hinreichend, dass für alle möglichen Aenderungen in dem Zustande des Gebildes, bei welchen die Entropie unverändert bleibt, die Aenderung der Energie Null oder positiv ist. Diese Bedingung kann geschrieben werden

$$(\delta\epsilon)_\eta \geq 0 \quad (2)$$

Dass beide Sätze gleichwerthig sind, geht aus der Betrachtung hervor, dass es stets möglich ist, die Energie und Entropie des Gebildes gleichzeitig zu steigern oder zu vermindern, indem man irgend einem Theil des Gebildes Wärme zu- oder abführt. Denn wenn die Bedingung (1) nicht erfüllt ist, muss es eine Aenderung in dem Zustande des Gebildes geben, für welche

$$\delta\eta > 0 \text{ und } \delta\epsilon = 0;$$

wenn wir nun sowohl die Energie, als auch die Entropie des Gebildes in seinem veränderten Zustande vermindern, so gelangen wir zu einem Zustande, für welchen, wenn er als eine Variation des ursprünglichen Zustandes betrachtet wird

$$\delta = 0 \text{ und } \delta \varepsilon < 0$$

und alsdann ist die Bedingung (2) nicht erfüllt. Umgekehrt muss es, wenn die Bedingung (2) nicht erfüllt ist, eine Aenderung im Zustande des Gebildes geben, für welche

$$\delta \varepsilon < 0 \text{ und } \delta \eta = 0$$

und daher auch eine, für welche

$$\delta \varepsilon = 0 \text{ und } \delta \eta > 0$$

und somit ist die Bedingung (1) nicht erfüllt.

Die Gleichungen, welche die Bedingung des Gleichgewichts darstellen, und ebenso ihr wörtlicher Ausspruch, müssen in Uebereinstimmung mit dem allgemeinen Gebrauch in Bezug auf Differentialgleichungen aufgefasst werden, d. h. Differentiale [110] von höherer als der ersten Ordnung in Bezug auf diejenigen, welche die Aenderungen des Gebildes ausdrücken, sind zu vernachlässigen. Indessen müssen wir, um die verschiedenen Arten des Gleichgewichts hinsichtlich der Beständigkeit zu unterscheiden, Rücksicht auf die absoluten Werthe dieser Variationen nehmen. Wir wollen Δ als Zeichen der Variation in solchen Gleichungen benutzen, welche strict aufzustellen sind, d. h. bei welchen Differentiale höherer Ordnung nicht zu vernachlässigen sind. Dies vorausgesetzt können wir die nothwendigen und zureichenden Bedingungen für die verschiedenen Arten des Gleichgewichts folgendermassen ausdrücken. Für stabiles Gleichgewicht

$$(\Delta \eta)_z < 0, \quad (\Delta \varepsilon)_\eta > 0 \quad (3)$$

Für neutrales Gleichgewicht muss es einige Aenderungen des Zustandes des Systems geben, für welche

$$(\Delta \eta)_z = 0, \quad (\Delta \varepsilon)_\eta = 0 \quad (4)$$

während im Allgemeinen

$$(\Delta \eta)_z \leq 0, \quad (\Delta \varepsilon)_\eta \geq 0; \quad (5)$$

für unstabiles Gleichgewicht müssen Aenderungen vorhanden sein, für welche

$$(\Delta \eta)_z > 0 \quad (6)$$

d. h. es müssen welche vorhanden sein, für die

$$(\Delta \varepsilon)_\eta < 0 \quad (7)$$

während allgemein ist

$$(\delta \gamma)_s \leq 0, \quad (\delta \varepsilon)_\eta \geq 0 \quad (8)$$

Bei diesen Kriterien des Gleichgewichts und der Beständigkeit ist nur auf mögliche Aenderungen Rücksicht genommen. Es ist erforderlich darzulegen, in welchem Sinn dies zu verstehen ist. Zunächst sollen offenbar alle Aenderungen in dem Zustande des Gebildes, welche den Transport von Materie durch eine endliche Strecke bedingen, von der Betrachtung ausgeschlossen sein, wenn sie auch durch unendlich kleine Aenderungen von Grössen ausgedrückt werden können, welche den Zustand des Gebildes vollkommen bestimmen. Wenn z. B. das Gebilde zwei Massen desselben Stoffes enthält, welche nicht in Berührung, und auch nicht durch andere Massen verbunden sind, die aus demselben Stoffe oder seinen Bestandtheilen bestehen oder sie enthalten, so wird eine unendlich kleine Vermehrung der einen Masse, und eine gleiche Verminderung der anderen nicht als eine mögliche Aenderung des Gebildes angesehen werden können. Im Anschluss an solche Fälle von wesentlicher Unmöglichkeit, dürfen im Falle, dass Wärme durch Strahlung oder Leitung von jedem Theil des Gebildes zu jedem anderen gelangen kann, nur solche Aenderungen als unmöglich verworfen werden, welche Aenderungen bedingen, die durch passive Kräfte oder ähnliche Widerstände verhindert werden können. Wenn aber das Gebilde aus Theilen besteht, zwischen denen keine Wärmemittheilung angenommen wird, so muss jede Verminderung der Entropie eines [111] dieser Theile als unmöglich angesehen werden, da eine solche Aenderung ohne den Durchgang von Wärme nicht möglich ist. Diese Einschränkung kann bequem bei der zweiten Form der obigen Gleichgewichtsbedingung zum Ausdruck gebracht werden, welche dann die Gestalt erhält

$$(\delta \varepsilon)_{\eta', \eta'', \dots} \geq 0 \quad (9)$$

wo $\eta', \eta'' \dots$ die Entropieen der verschiedenen Theile bezeichnet, zwischen denen kein Wärmeaustausch stattfindet. Wird die Bedingung des Gleichgewichts in dieser Form aufgestellt, so braucht die Einschränkung betreffs der Wärmeleitung nicht weiter berücksichtigt zu werden.

Um auf irgend ein System die gegebenen Kriterien des Gleichgewichts anzuwenden, ist eine Kenntniss seiner passiven Kräfte oder Aenderungshindernisse erforderlich, wenigstens insofern, als sie Aenderungen unmöglich zu machen vermögen. (Solche passive Kräfte, welche die Aenderungen nur verzögern, wie Zähigkeit, brauchen nicht berücksichtigt zu werden.) Derartige Eigenschaften des Gebildes werden meist leicht durch die oberflächlichste Betrachtung ihrer Natur erkannt.

Als Beispiel können wir die passiven Kräfte der Reibung erwähnen, welche das Gleiten verhindern, wenn zwei Oberflächen fester Körper gegen einander gedrückt werden; — die Kräfte, welche die verschiedenen Theile eines festen und zuweilen auch eines flüssigen Körpers daran verhindern, verschiedene Bewegungen zu besitzen; — die Hindernisse, welche zuweilen die beiden Formen desselben (einfachen oder zusammengesetzten) Stoffes, welche existiren können, verhindern, in einander überzugehen; — die Kräfte, welche sich den plastischen Deformationen fester Stoffe (mit anderen Worten den Aenderungen der Form, zu welcher der feste Körper zurückzukehren strebt) widersetzen, wenn die Deformation bestimmte Grenzen nicht überschreitet.

Es ist ein Kennzeichen all dieser passiven Widerstände, dass sie eine bestimmte Art von Bewegung oder Aenderung verhindern, wie auch der ursprüngliche Zustand des Gebildes modificirt und welchen äusseren Agentien, Kraft oder Wärme, es ausgesetzt werden mag. Diese Hindernisse bestehen möglicherweise nur innerhalb gewisser Grenzen, jedenfalls aber innerhalb solcher Grenzen, welche endliche Aenderungen der Werthe aller Grössen gestatten, die den ursprünglichen Zustand des Gebildes, sowie die mechanischen und thermischen Einflüsse bestimmen, welche auf das Gebilde wirken, ohne die fragliche Aenderung hervorzubringen.

Das durch solche passiven Kräfte bedingte Gleichgewicht ist daher weit verschieden von dem durch die Wechselwirkung der activen Strebungen des Gebildes hervorgebrachten, wo ein äusserer Einfluss oder eine Aenderung des ursprünglichen Zustandes von unendlich kleinem Betrage ausreicht, um positive oder negative Aenderungen hervorzurufen. Darin liegt die Leichtigkeit, mit welcher passive Hindernisse erkannt werden können. Nur in dem Falle, dass der Zustand des Gebildes sich nahe an der Grenze befindet, an welcher die Widerstände aufhören zur Verhinderung der Aenderung wirksam zu sein, so dass ein Zweifel entsteht [112], ob der Fall ausserhalb oder innerhalb der Grenze liegt, ist eine genauere Kenntnis dieses Widerstandes nöthig.

Um die Gültigkeit des Kriteriums festzustellen, soll zunächst untersucht werden, ob die oben gegebene Bedingung ausreichend, und sodann, ob sie nothwendig ist, und zwar in jeder der beiden gleichwerthigen Formen.

Wenn zunächst sich das Gebilde in einem Zustande befindet, in welchem seine Entropie grösser ist, als in jedem anderen Zustande mit derselben Energie, so ist es offenbar im Gleichgewicht, da jede

Aenderung des Zustandes entweder eine Abnahme der Entropie oder eine Zunahme der Energie bedingen muss, welche beide für ein abgesondertes Gebilde gleich unmöglich sind. Wir können hinzufügen, dass dies ein Fall stabilen Gleichgewichts ist, da keine unendlich kleine Ursache (ob bezüglich einer Aenderung des Anfangszustandes oder einer Wirkung äusserer Körper) eine endliche Zustandsänderung hervorbringen kann, da dies eine endliche Verminderung der Entropie oder Vermehrung der Energie bedingen würde.

Wir wollen zweitens annehmen, das Gebilde habe die grösste Entropie, welche mit seiner Energie vereinbar, und daher die kleinste Energie, welche mit seiner Entropie vereinbar ist; es soll aber andere Zustände von gleicher Energie und Entropie, wie der vorhandene geben. In diesem Falle ist es unmöglich, dass irgend eine Bewegung von Masse stattfindet; denn wenn ein Antheil der Energie aus lebendiger Kraft (oder sichtbarer Bewegung) bestehen sollte, so würde ein Zustand des Gebildes, welcher in allen Beziehungen, ausgenommen die Bewegung mit dem früheren gleich wäre, weniger Energie und gleichviel Entropie besitzen, was der Voraussetzung widersprechen würde. (Wir können indessen diese Ueberlegung nicht auf die Bewegung innerhalb einer Masse anwenden, wenn deren Componenten in verschiedenen Richtungen sich bewegen, so dass sich die Bewegungsgrössen gegenseitig aufheben wie bei der Diffusion.) Ebensowenig kann in dem angegebenen Falle eine Wärmeleitung stattfinden, denn hierdurch ist ein Anwachsen der Entropie bedingt, da die Wärme nur von Körpern höherer zu solchen niederer Temperatur geleitet wird. Es ist ebenso unmöglich, dass Wärmeübergänge durch Strahlung hervorgebracht werden. Die aufgestellte Bedingung ist somit zureichend für das Gleichgewicht, insofern als die Bewegung von Massen und der Uebergang von Wärme in Frage kommt; um aber zu beweisen, dass dies auch für Bewegungen wie Diffusion und für chemische oder molekulare Vorgänge gilt, wenn diese ohne die Bewegung von Massen oder Uebergang von Wärme erfolgen, müssen wir Betrachtungen von allgemeinerer Natur zu Hilfe nehmen. Die folgenden Betrachtungen scheinen die Annahme zu rechtfertigen, dass die Bedingung für das Gleichgewicht in jeder Hinsicht zureichend ist.

Wir wollen, um die Haltbarkeit einer solchen Hypothese zu prüfen, annehmen, ein Gebilde habe die grösste mit seiner Energie vereinbare Entropie, ohne im Gleichgewicht zu sein. In solch einem Falle müssen Aenderungen in dem [113] Zustande des Gebildes vor sich gehen, doch müssen diese nothwendig von solcher Beschaffenheit sein, dass die Energie und Entropie unverändert bleiben, und

dass das Gebilde fortdauernd der ersten Bedingung, die grösste Entropie zu besitzen, welche mit seiner Energie vereinbar ist, genügt. Wir wollen eine Aenderung betrachten, welche in einer so kurzen Zeit verläuft, dass sie als von gleichförmiger Beschaffenheit während dieser ganzen Zeit angesehen werden kann. Diese Zeit muss so gewählt sein, dass die Aenderung während derselben nicht unendlich langsam erfolgt, was keine Schwierigkeit macht, da die angenommene Aenderung nicht unendlich langsam sein kann, ausgenommen in einzelnen Momenten. Nun kann keinerlei Zustandsänderung des Gebildes, welche den Werth seiner Energie nicht beeinflusst, und welche mit demselben Zustand beginnt, den das Gebilde nach der Voraussetzung am Anfange der kurzen betrachteten Zeit eingenommen hat, eine Zunahme der Entropie veranlassen. Daher wird es im Allgemeinen möglich sein, durch kleine Aenderungen der Umstände des Falles zu bewirken, dass alle Zustandsänderungen des Gebildes, die gleich oder nahezu gleich dem sind, welcher thatsächlich stattfinden soll, und welche keine Aenderung der Energie bedingen, unter Abnahme der Entropie verlaufen und daher unmöglich sind. Diese Aenderung können die Variablen betreffen, welche den Zustand des Gebildes bestimmen, oder die Constanten, welche seine Natur bestimmen, oder die Form der Functionen, welche die Gesetze desselben ausdrücken, — nur darf nichts in dem modificirten Gebilde vorhanden sein, was thermodynamisch unmöglich ist. Wir können z. B. annehmen, dass der Druck oder die Temperatur, oder auch die Zusammensetzung der verschiedenen Stoffe des Systems geändert werden, oder wenn keine thatsächlich ausführbare kleine Aenderung das gewünschte Ergebniss liefert, können wir annehmen, dass selbst die Eigenschaften der Stoffe Aenderungen erfahren, die mit den allgemeinen Gesetzen der Materie vereinbar sind. Wenn daher, wie zuerst angenommen wurde, eine Tendenz zur Aenderung vorhanden ist, so kann diese aufgehoben werden durch eine unendlich kleine Aenderung in den Umständen des Falles. Da solch eine Annahme nicht zugegeben werden kann, so müssen wir glauben, dass ein Gebilde stets im Gleichgewicht ist, wenn es die grösste Entropie besitzt, welche mit seiner Energie verträglich ist, oder mit anderen Worten, wenn es die geringste Energie hat, die es bei seiner Entropie besitzen kann.

Gleiche Betrachtungen sind offenbar auf den Fall anwendbar, wenn das Gebilde sich in einem Zustande befindet, dass $\Delta\eta \leq 0$ für alle möglichen Aenderungen, bei welchen $\Delta\varepsilon = 0$, selbst wenn die Entropie nicht die grösste¹⁾ ist, welche das Gebilde bei derselben Energie

¹⁾ Im Original steht irrtümlich „kleinste“. — J. W. G. 1891.

besitzen kann. (Der Ausdruck möglich hat hier die oben definirte Bedeutung, und das Zeichen \mathcal{A} ist wie früher benutzt, um anzudeuten, dass die Gleichungen strict [114] aufzustellen sind, d. h. ohne Vernachlässigung von Infinitesimalen höherer Ordnungen.)

Der einzige Fall, in welchem die ausreichende Beschaffenheit der oben gegebenen Bedingung noch zu beweisen übrig bleibt, ist der, wo in unserer Bezeichnungsweise $\delta\eta \leq 0$ ist für alle möglichen Aenderungen, welche die Energie nicht beeinflussen, während für einige dieser Aenderungen $\mathcal{A}\eta > 0$ ist, d. h. wenn die Entropie in gewisser Hinsicht den Charakter eines Minimums hat. In diesem Falle sind die Erörterungen des letzten Paragraphen nicht ohne Modification anwendbar, da die Zustandsänderung zuerst unendlich langsam erfolgen kann, während doch nur für diesen Anfang die Bedingung $(\delta r)_s \leq 0$ gültig ist. Es müssen aber die Differentialquotienten nach der Zeit aller Ordnungen der Grössen, welche den Zustand des Gebildes bestimmen, Functionen eben dieser Grössen sein. Keiner dieser Differentialquotienten kann für den Zustand des Gebildes, wo $(\delta r)_s \leq 0$ ist, einen andern Werth als Null haben. Denn da es im Allgemeinen wie früher möglich ist, durch eine unendlich kleine Aenderung des Falles Aenderungen solcher oder ähnlicher Art, wie die angenommene, unmöglich zu machen, so würden andernfalls diese unendlich kleinen Aenderungen in den Werthen der Differentialquotienten, welche vorher endliche Werthe hätten, oder in solchen niedriger Ordnung endliche Aenderungen hervorbringen, was der Stetigkeit entgegengesetzt ist, welche wir zu erwarten Grund haben. Solche Betrachtungen scheinen die Annahme, dass der besprochene Zustand ein Zustand theoretischen Gleichgewichts sei, zu bestätigen; da indessen das Gleichgewicht offenbar ein unstabiles ist, kann der Zustand nicht verwirklicht werden.

Wir haben noch zu beweisen, dass die ausgesprochene Bedingung zum Gleichgewicht in jedem Falle nothwendig ist. Dies ist offenbar in allen Fällen so, wo die activen Tendenzen des Gebildes sich so aufheben, dass Aenderungen aller Art, ausgenommen solche, welche bei der Feststellung der Bedingung ausgeschlossen wurden, auf umkehrbare Weise (d. h. sowohl in der positiven wie in der negativen Richtung) in Zuständen des Gebildes, welche nur wenig von dem in Frage stehenden abweichen, stattfinden können. In diesem Falle können wir das Ungleichheitszeichen fortlassen und als Bedingung eines derartigen Gleichgewichtszustandes schreiben

$$(\delta r)_s = 0, \text{ d. h. } (\delta r)_\eta = 0 \quad (10)$$

Um aber zu beweisen, dass die oben ausgesprochene Bedingung in jedem Falle nothwendig ist, muss gezeigt werden, dass wenn ein

abgesondertes Gebilde ohne Aenderung verbleibt, und es giebt eine unendlich kleine Variation seines Zustandes, die keine endliche Aenderung in der Lage eines (wenn auch nur unendlich kleinen) Theiles des Stoffes bedingt, welche seine Energie um eine Grösse [115] vermindern würde, welche nicht unendlich klein im Verhältniss zu den Aenderungen der Grössen ist, welche den Zustand des Systems bestimmen, ohne dass dabei die Entropie geändert wird — oder wenn das Gebilde thermisch isolirte Theile besitzt, die Entropie eines dieser Theile — dass diese Variation sich auf Aenderungen des Gebildes bezieht, welche durch seine passiven Widerstände oder ähnliche Hindernisse der Aenderungen verhindert werden. Da nun die beschriebene Variation in dem Zustand des Gebildes seine Energie vermindert, ohne die Entropie zu beeinflussen, so muss es als theoretisch möglich angesehen werden, die Variation durch irgend einen Prozess, wenn auch vielleicht einen sehr indirecten, hervorzubringen, und so einen bestimmten Gewinn an Arbeit (über alle Arbeit, welche dem Gebilde geliefert worden ist) zu erlangen. Daraus müssen wir schliessen, dass die vorhandenen activen Kräfte oder Tendenzen die fragliche Variation begünstigen, und das Gleichgewicht nur bestehen kann, wenn die Variation durch passive Kräfte verhindert ist.

Die vorstehenden Betrachtungen werden wohl hinreichen, um die Gültigkeit des gegebenen Kriteriums festzustellen. Die Kriterien der Beständigkeit lassen sich aus denen des Gleichgewichts leicht ableiten. Wir wollen nun dazu übergehen, diese Grundsätze auf Gebilde anzuwenden, welche aus heterogenen Stoffen bestehen und die speziellen Gesetze abzuleiten, welche auf die verschiedenen Klassen von Erscheinungen Anwendung finden. Für diesen Zweck werden wir die zweite Form des Kriteriums des Gleichgewichts benutzen, sowohl weil sie einfacher die Einführung der Bedingung gestattet, dass zwischen verschiedenen Theilen des Gebildes kein Wärmeverkehr stattfinden soll, wie auch, weil es mit Rücksicht auf die allgemeine Form der Gleichungen für das Gleichgewicht bequemer ist, die Entropie zu einer der unabhängigen Variablen zu machen, welche den Zustand des Systems bestimmen, als dies mit der Energie zu thun.

Die Bedingungen des Gleichgewichts sich berührender heterogener Massen, ohne Rücksicht auf den Einfluss der Schwere, der Electricität, der Gestaltsänderung der festen Massen, oder der Capillarspannung.

Um so unmittelbar als möglich zu den charakteristischsten und wesentlichsten Gesetzen des chemischen Gleichgewichts zu gelangen,

wenden wir unsere Aufmerksamkeit zuerst einem Falle einfachster Art zu. Wir wollen die Bedingungen für das Gleichgewicht einer Stoffmenge untersuchen, welche aus verschiedenen Arten besteht und in eine starre und unbewegliche Hülle eingeschlossen ist, welche undurchdringlich und unangreifbar für jeden der eingeschlossenen Stoffe, und ein vollkommener Nichtleiter der Wärme ist. Wir nehmen an, dass der Fall nicht durch die Wirkung der Schwere, oder durch electriche Einflüsse complicirt wird, und dass in den festen Theilen der Masse der Druck nach allen Richtungen derselbe ist. [116] Wir wollen ferner die Aufgabe durch die Annahme vereinfachen, dass die Aenderungen der Antheile der Energie und Entropie, welche von den Trennungsflächen zwischen den heterogenen Massen herrühren, so klein sind im Verhältniss zu den Aenderungen der Theile der Energie und Entropie, welche von den Mengen dieser Massen abhängen, dass sie neben den letzteren vernachlässigt werden können; wir wollen mit anderen Worten die zur Capillaritätstheorie gehörigen Betrachtungen ausschliessen.

Es mag bemerkt werden, dass die Annahme einer starren und nichtleitenden Hülle, welche die betrachtete Masse umgiebt, keine thatsächliche Einbusse an Allgemeinheit bedingt, denn wenn irgend eine Stoffmasse im Gleichgewicht ist, so wird sie es auch sein, wenn das Ganze oder ein Theil in eine derartige Hülle eingeschlossen ist; es sind daher die Bedingungen des Gleichgewichts für eine derartig eingeschlossene Masse identisch mit den allgemeinen Bedingungen, welche stets im Falle des Gleichgewichts erfüllt sein müssen. Was die anderen Voraussetzungen anlangt, welche oben gemacht worden sind, so werden alle Umstände und Betrachtungen, welche hier ausgeschlossen sind, weiterhin zum Gegenstande besonderer Untersuchungen gemacht werden.

Bedingungen des Gleichgewichts zwischen den ursprünglich vorhandenen homogenen Antheilen der gegebenen Masse.

Es soll zunächst die Energie eines homogenen Antheils der gegebenen Masse und deren Aenderung für eine mögliche Aenderung in der Zusammensetzung und dem Zustande dieses Theils betrachtet werden. (Unter homogen ist verstanden, dass der fragliche Antheil durchaus gleichförmig ist, nicht nur in seiner chemischen Zusammensetzung, sondern auch in seinem physikalischen Zustande.) Sehen wir die Menge und Art des Stoffes in dieser homogenen Masse als bestimmt an, so ist die Energie desselben eine Funktion seiner

Entropie η und seines Volums v und die Differentiale dieser Grössen sind der Beziehung unterworfen

$$d\varepsilon = t d\eta - p dv \quad (11)$$

wobei t die (absolute) Temperatur der Masse, p ihren Druck darstellt. Denn $t d\eta$ ist von die der Masse während ihrer Zustandsänderung aufgenommene Wärme und $p dv$ die gethane Arbeit. Betrachten wir aber den Stoff in der Masse als veränderlich, und schreiben m_1, m_2, \dots, m_n für die Mengen der verschiedenen Stoffe $S_1, S_2 \dots S_n$, aus denen die Masse besteht, so wird ε offenbar eine Funktion von $\eta, v, m_1, m_2 \dots m_n$ sein, und wir werden für den Werth des vollständigen Differentials schreiben

$$d\varepsilon = t d\eta - p dv + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 \dots \dots + \mu_n dm_n \quad (12)$$

wo $\mu_1, \mu_2 \dots \mu_n$ die Differentialquotienten von ε nach $m_1, m_2 \dots m_n$ bedeuten.

Die Stoffe $S_1, S_2 \dots S_n$, aus welchen wir die Masse zusammengesetzt betrachten, müssen offenbar so bestimmt sein, dass die Werthe der [117] Differentiale $dm_1, dm_2 \dots dm_n$ unabhängig sind, und jede mögliche Aenderung in der Zusammensetzung der homogenen Masse zum Ausdruck bringen, eingeschlossen solche, bei welchen Stoffe aufgenommen werden, welche von allen ursprünglich vorhandenen verschieden sind. Es kann daher nöthig sein, in der Gleichung für den zusammengesetzten Stoff Glieder zu haben, welche sich auf Bestandtheile beziehen, die ursprünglich in der betrachteten homogenen Masse nicht vorhanden sind, vorausgesetzt natürlich, dass diese Stoffe, oder ihre Bestandtheile in irgend einem Theile der gegebenen Masse anzutreffen sind.

Sind die erwähnten Bedingungen erfüllt, so kann die Wahl der Stoffe, welche als die Bestandtheile der betrachteten Masse anzusehen sind, ganz nach der Bequemlichkeit und unabhängig von allen Theorien betreffs der inneren Beschaffenheit der Materie erfolgen. Die Zahl der Bestandtheile wird gelegentlich grösser, aber auch kleiner als die Anzahl der anwesenden chemischen Elemente sein. Beispielsweise werden wir bei der Betrachtung des Gleichgewichts in einem Gefässe, welches Wasser sowie freien Sauerstoff und Wasserstoff enthält, genöthigt sein, in dem gasförmigen Antheil drei Bestandtheile anzunehmen. Betrachten wir aber das Gleichgewicht verdünnter Schwefelsäure mit dem Dampfe, welchen sie entwickelt, so werden wir nur zwei Bestandtheile in der flüssigen Masse anzunehmen haben, nämlich Schwefelsäure (wasserfrei oder in irgend einem Wässerungszustande) und (das übrige) Wasser. Wenn wir aber Schwefelsäure

im Zustande höchster Concentration in Berührung mit einem Stoffe betrachten, welcher der Säure Wasser abgeben kann, so muss bemerkt werden, dass die Bedingung der Unabhängigkeit der Differentiale nothwendig macht, die Schwefelsäure im Zustande höchster Concentration als einen der Bestandtheile zu betrachten. Die Menge dieses Bestandtheils wird dann sowohl im positiven wie im negativen Sinne sich ändern können, während die Menge des anderen Bestandtheils zunehmen, aber nicht unter Null abnehmen kann.

Der Kürze wegen kann man einen Stoffe S_a einen wirklichen Bestandtheil einer homogenen Masse nennen, um zu bezeichnen, dass die Menge m_a dieses Stoffes in der betrachteten Masse sowohl vergrößert wie verkleinert werden kann (wenn wir auch die anderen Bestandtheile so bestimmt haben können, dass $m_a = 0$ wird); und wird können einen Stoff S_b einen möglichen Bestandtheil nennen, um zu bezeichnen, dass er mit der betrachteten homogenen Masse verbunden, nicht aber ihr entnommen werden kann. In diesem Falle müssen wir die Bestandtheile so wählen, dass $m_b = 0$ wird.

Die Einheiten, in welcher wir die Stoffe messen, aus denen wir die gegebene Masse zusammengesetzt betrachten, können überall willkürlich bestimmt werden. Um unsere Vorstellungen zum Behuf der allgemeinen Betrachtung festzulegen, können wir [118] alle Stoffe als durch Gewicht oder Masse gemessen ansehen. In besonderen Fällen wird es übrigens bequem sein, chemische Aequivalente als die Einheiten der Bestandtheile zu benutzen.

Es mag bemerkt werden, dass zur Gültigkeit der Gleichung (12) nicht erforderlich ist, die Aenderungen der Art und des Zustandes der Masse, auf welche sich die Gleichung bezieht, so zu gestalten, dass die Homogenität nicht gestört wird, vorausgesetzt dass an allen Theilen der Masse die Aenderungen unendlich klein sind. Denn wenn die letzte Bedingung nicht verletzt wird, so gilt sicherlich eine Gleichung wie (12) für alle unendlich kleinen Theile der (ursprünglich) homogenen Masse; d. h. wenn wir $D\varepsilon$, $D\eta$ u. s. w. für die Energie, Entropie u. s. w. dieser unendlich kleinen Theile schreiben, so ist

$$dD\varepsilon = t dD\eta - p dDv + \mu_1 dDm_1 + \mu_2 dDm_2 \dots + \mu_n dDm_n \quad (13)$$

woraus wir die Gleichung (12) durch Integration über die ganze ursprünglich homogene Masse ableiten können.

Wir nehmen nun an, dass die ganze Masse in Theile gespalten ist, so dass jeder Theil homogen ist, und betrachten solche Aenderungen in der Energie des Gebildes, wie sie durch Aenderungen in der Zusammensetzung und im Zustande der einzelnen (wenigstens

annähernd) homogen bleibenden und zusammen den ganzen Raum in der Hülle ausfüllenden Theile bedingt werden. Wir wollen zunächst den Fall so annehmen, dass die Bestandtheile für jeden Theil dieselben sind, und dass jeder Stoff $S_1, S_2, \dots S_n$ ein wirklicher Bestandtheil jedes Theiles ist. Unterscheiden wir die auf die verschiedenen Theile bezüglichen Buchstaben durch Accente, so kann die Variation der Energie des Gebildes durch $\delta \epsilon' + \delta \epsilon'' + \dots$ bezeichnet werden und die allgemeine Bedingung des Gleichgewichts erfordert, dass

$$\delta \epsilon' + \delta \epsilon'' + \dots \geq 0 \tag{14}$$

für alle Variationen, welche den Bedingungsgleichungen nicht widersprechen. Diese Bedingungsgleichungen müssen zum Ausdruck bringen, dass weder die Entropie der ganzen betrachteten Masse sich ändert, noch ihr Volum, noch die Gesamtmenge einer der Stoffe $S_1, S_2 \dots S_n$. Wir wollen annehmen, dass andere Bedingungsgleichungen nicht vorhanden sind. Dann ist es für das Gleichgewicht erforderlich, dass

$$\begin{aligned}
 & t' \delta \gamma' - p' \delta v' + \mu_1' \delta m_1' + \mu_2' \delta m_2' + \dots \mu_n' \delta m_n' \\
 & + t'' \delta \gamma'' - p'' \delta v'' + \mu_1'' \delta m_1'' + \mu_2'' \delta m_2'' + \dots \mu_n'' \delta m_n'' \tag{15} \\
 & + \text{etc.} \geq 0
 \end{aligned}$$

ist für alle Werthe der Variationen, bei welchen

$$\delta \gamma' + \delta \gamma'' + \delta \gamma''' + \dots = 0 \tag{16}$$

$$\delta v' + \delta v'' + \delta v''' + \dots = 0 \tag{17}$$

[119]	$ \begin{aligned} & \delta m_1' + \delta m_1'' + \delta m_1''' + \dots = 0 \\ & \delta m_2' + \delta m_2'' + \delta m_2''' + \dots = 0 \\ & \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ & \delta m_n' + \delta m_n'' + \delta m_n''' + \dots = 0 \end{aligned} $	}	(18)
-------	--	---	------

Hierfür ist offenbar nothwendig und ausreichend, dass

$$t' = t'' = t''' = \dots \tag{19}$$

$$p' = p'' = p''' = \dots \tag{20}$$

$ \begin{aligned} & \mu_1' = \mu_1'' = \mu_1''' = \dots \\ & \mu_2' = \mu_2'' = \mu_2''' = \dots \\ & \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \\ & \mu_n' = \mu_n'' = \mu_n''' = \dots \end{aligned} $	}	(21)
---	---	------

Die Gleichungen (19) und (20) sprechen die Bedingungen des thermischen und des mechanischen Gleichgewichts aus, nämlich, dass die Temperatur und der Druck durch die ganze Masse den gleichen Werth haben müssen. In den Gleichungen (21) haben wir die charakteristische Bedingung für das chemische Gleichgewicht. Wenn wir die Grösse μ_x , wie sie durch eine Gleichung von der Form (12)

definiert wird, das Potential des Stoffes S_x in der betrachteten homogenen Masse nennen, so können diese Bedingungen folgendermassen ausgesprochen werden:

Das Potential jedes Bestandtheils muss durch die ganze Masse constant sein.

Es soll daran erinnert werden, dass keine Beschränkung in Bezug auf die Freiheit der Bewegung oder Verbindung der Bestandtheile gemacht worden ist und dass jeder ein wirklicher Bestandtheil aller Theile der gegebenen Masse ist.

Der Zustand der ganzen Masse wird, (wenn wir die Stellung und Gestalt der verschiedenen homogenen Theile, aus denen sie besteht, als unwesentlich betrachten) vollständig bestimmt sein, wenn die Werthe der Grössen, deren Variationen in (15) vorkommen, bestimmt sind. Die Anzahl dieser Grössen, welche wir die unabhängigen Variablen nennen können, ist offenbar $(n + 2) r$, wo r die Anzahl der homogenen Theile bedeutet, in welche das Ganze getheilt ist. Alle Grössen, welche in (19), (20) und (21) vorkommen, sind Funktionen dieser Veränderlichen und können als bekannte Funktionen angesehen werden, wenn die Energie jedes Theils als Funktion seiner Entropie, seines Volums und der Menge seiner Bestandtheile bekannt ist. (Siehe Gleichung (12).) Daher können die Gleichungen (19), (20) und (21) als $(r - 1)(n + 2)$ unabhängige Gleichungen zwischen den unabhängigen Veränderlichen angesehen werden. Das Volum der ganzen Masse und die totalen Mengen der verschiedenen Stoffe gewähren $n + 1$ weitere Gleichungen. Kennen wir also die Gesamtenergie der gegebenen Masse, oder ihre gesammte Entropie, so werden wir so viele Gleichungen besitzen, als unabhängig Veränderliche vorhanden sind.

[120] Sind aber einige von den Stoffen $S_1, S_2 \dots S_n$ nur mögliche Bestandtheile irgend welcher Theile der gegebenen Masse, so kann die Variation δm der Menge solch eines Stoffes keinen negativen Werth haben, so dass die allgemeine Bedingung des Gleichgewichts (15) nicht erfordert, dass das Potential dieses Stoffes in diesem Theil gleich seinem Potential in den Theilen sei, wo er ein wirklicher Bestandtheil ist, sondern dass es nur nicht kleiner sein darf. In diesem Falle können wir statt (21) schreiben

$$\left. \begin{array}{l} \mu_1 = M_1 \\ \text{für alle Theile, wo } S_1 \text{ ein wirklicher Bestandtheil ist und} \\ \mu_1 \geq M_1 \\ \text{für alle Theile, wo } S_1 \text{ ein möglicher (aber nicht ein wirklicher)} \\ \text{Bestandtheil ist;} \end{array} \right\} (22)$$

80 Bedingungen d. Gleichgew. zwischen d. ursprüngl. vorhand. homog. Antheilen etc.

<p>für alle Theile, wo S_2 ein wirklicher Bestandtheil ist, und</p> $\mu_2 = M_2$ <p>für alle Theile, wo S_2 ein möglicher (aber nicht ein wirklicher) Bestandtheil ist u. s. w.</p> $\mu_2 \geq M_2$ <p>wo $M_1, M_2 \dots$ Constanten bezeichnen, deren Werth nur durch diese Gleichungen bestimmt ist.</p>	$\left. \vphantom{\begin{matrix} \mu_2 = M_2 \\ \mu_2 \geq M_2 \end{matrix}} \right\} (22)$
--	---

Nehmen wir nun an, dass die (wirklichen oder möglichen) Bestandtheile in den verschiedenen homogenen Theilen der gegebenen Masse nicht dieselben seien, so wird das Ergebniss von derselben Beschaffenheit sein, wie vorher, vorausgesetzt, dass all die verschiedenen Bestandtheile unabhängig sind (d. h. dass keiner von ihnen aus den anderen gebildet werden kann), so dass die Gesamtmenge jedes Bestandtheils eine bestimmte ist. Die allgemeine Gleichgewichtsgleichung (15) und die Bedingungsgleichungen (16), (17), (18) beanspruchen keine Veränderung, ausgenommen dass wenn einer der Stoffe $S_1, S_2 \dots S_n$ kein (wirklicher oder möglicher) Bestandtheil in einem Theile ist, das Glied $\mu \delta m$ für diesen Stoff und Theil in der ersteren, und das Glied δm in der letzteren fehlen wird. Dies wird keine Aenderung in der Form der einzelnen durch (19), (20) und (22) ausgedrückten Bedingungen des Gleichgewichts veranlassen, nur ist offenbar die Zahl der einzelnen Bedingungen, welche in (22) enthalten sind, geringer, als wenn alle Bestandtheile in allen Theilen Bestandtheile wären. Wenn daher jeder der verschiedenen homogenen Theile der betrachteten Masse als zusammengesetzt aus einigen oder allen Bestandtheilen angesehen werden kann, von denen keiner aus den anderen gebildet werden kann, so wird die Bedingung, welche neben der Gleichheit von Druck und Temperatur nothwendig und ausreichend für das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Theilen der gegebenen Masse ist, folgendermassen auszudrücken sein

[121] Das Potential jedes der Bestandtheile muss einen constanten Werth für alle Theile der gegebenen Masse haben, in denen dieser Stoff ein wirklicher Bestandtheil ist, und einen Werth, der nicht kleiner ist als dieser, für alle Theile haben, in denen er ein möglicher Bestandtheil ist.

Die Zahl der Gleichungen, welche diese Bedingung liefert, ist nach Elimination von $M_1, M_2, \dots M_n$ kleiner als $(n + 2)(r - 1)$, und zwar um die Anzahl der Glieder in (15), in denen die Variation δm entweder nothwendig Null oder unfähig ist, einen negativen Werth

anzunehmen. Die Zahl der zu bestimmenden Veränderlichen ist um gleich viel vermindert, oder wir können, wenn wir wollen, eine Gleichung von der Gestalt $m = 0$ für jedes dieser Glieder schreiben. Ist aber der Stoff ein möglicher Bestandtheil des betrachteten Theils, so wird auch eine Bedingung (ausgedrückt durch \geq) vorhanden sein, welche zeigt, ob die Annahme, der Stoff sei kein wirklicher Bestandtheil, mit dem Gleichgewicht vereinbar ist.

Wir wollen nun annehmen, dass die Stoffe $S_1, S_2 \dots S_n$ nicht alle unabhängig von einander sind, d. h. dass einige von ihnen aus anderen gebildet werden können. Wir wollen zunächst einen sehr einfachen Fall betrachten. Es sei S_3 ein Stoff, der aus S_1 und S_2 in dem Verhältniss $a : b$ verbunden besteht, wobei S_1 und S_2 wirkliche Bestandtheile in einigen Theilen der gegebenen Masse sein sollen, während S_3 es in an deren Theilen ist, wo S_1 und S_2 nicht als unabhängig Veränderliche vorkommen. Die allgemeine Bedingung des Gleichgewichts wird noch immer die Gestalt (15) haben, wo nur gewisse Glieder von der Form $\mu \delta m$ verschwunden sind. Sie kann kürzer geschrieben werden

$\Sigma(t \delta \eta) - \Sigma(p \delta v) + \Sigma(\mu_1 \delta m_1) + \Sigma(\mu_2 \delta m_2) + \dots + \Sigma(\mu_n \delta m_n) \geq 0$ (23)
 wo das Zeichen Σ die Summation über die verschiedenen Theile des Systems andeutet. Statt der drei Bedingungsgleichungen

$$\Sigma \delta m_1 = 0, \quad \Sigma \delta m_2 = 0, \quad \Sigma \delta m_3 = 0 \quad (24)$$

haben wir aber nur die zwei

$$\left. \begin{aligned} \Sigma \delta m_1 + \frac{a}{a+b} \Sigma \delta m_3 &= 0 \\ \Sigma \delta m_2 + \frac{b}{a+b} \Sigma \delta m_3 &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (25)$$

während die anderen Bedingungsgleichungen

$$\Sigma \delta \eta = 0, \quad \Sigma \delta v = 0, \quad \Sigma \delta m_4 = 0 \dots \quad (26)$$

unverändert bleiben. Da nun alle Werthe der Variationen, welche die Gleichungen (24) befriedigen, es auch mit (25) thun, so ist es offenbar, dass alle besonderen Gleichgewichtsbedingungen, welche wir oben abgeleitet haben, (19), (20) und (22), auch in diesem Falle nothwendig sind. Sind sie erfüllt, so geht die allgemeine Bedingung (23) über in

$$M_1 \Sigma \delta m_1 + M_2 \Sigma \delta m_2 + M_3 \Sigma \delta m_3 \geq 0 \quad (27)$$

[122] Denn wenn auch möglicherweise beispielsweise μ_1' grösser als M_1 sein kann, so kann dies nur eintreten, wenn das folgende $\delta m_1'$ keinen negativen Werth annehmen kann. Daher muss (23) erfüllt sein, wenn (27) es ist. Ebenso muss (27) erfüllt sein, wenn (23) es

ist, so lange, als die Variation der Menge jedes Stoffes den Werth Null in den Theilen des Gebildes hat, wo derselbe kein wirklicher Bestandtheil ist. Da indessen diese Einschränkung den Umfang der möglichen Werthe von $\Sigma \delta m_1$, $\Sigma \delta m_2$ und $\Sigma \delta m_3$ nicht beeinflusst, so mag sie ausser Acht gelassen werden. Daher sind die Bedingungen (23) und (27) völlig gleichwerthig, wenn (19), (20) und (22) befriedigt sind. Nun können wir mittelst der Bedingungsgleichungen (25) δm_1 und δm_2 aus (27) eliminiren, und die Gleichung wird

$$-a M_1 \Sigma \delta m_3 - b M_2 \Sigma \delta m_3 + (a + b) M_3 \Sigma \delta m_3 \geq 0 \quad (28)$$

d. h. da der Werth von δm_3 entweder positiv oder negativ sein muss

$$a M_1 + b M_2 = (a + b) M_3 \quad (29)$$

welches die in diesem Falle erforderliche Zusatzbedingung ist.

Die Beziehung zwischen den Bestandtheilen kann weniger einfach sein, als in diesem Falle, doch wird sie jedenfalls nur die Bedingungsgleichungen beeinflussen, und diese können stets ohne Schwierigkeiten gefunden werden und gestatten aus der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung so viele Constanten zu eliminiren, als Bedingungsgleichungen vorhanden sind, worauf die Coefficienten der übrigen Variationen gleich Null gesetzt werden können, ausgenommen diejenigen, welche keine negativen Werthe annehmen können, und welche gleich oder grösser als Null zu setzen sind. Es ist leicht, in jedem besonderen Falle diese Umformungen auszuführen, indessen mag es von Interesse sein, die allgemeine Form der entstehenden Gleichungen zu sehen.

Wir wollen annehmen, dass die verschiedenen homogenen Gebiete allen Bestandtheile $S_1, S_2 \dots S_n$ enthalten sollen, und dass keine Einschränkung in Bezug auf ihre Freiheit der Bewegung oder Verbindung besteht. Nur insofern wollen wir die Allgemeinheit des Problems einschränken, dass wir voraussetzen, jeder dieser Bestandtheile sei ein wirklicher Bestandtheil in irgend einem Gebiet der gegebenen Masse¹⁾. Wenn einige dieser Bestandtheile aus anderen gebildet werden können, lassen sich alle diese Beziehungen darstellen durch Gleichungen von der Form

$$\alpha \mathcal{E}_a + \beta \mathcal{E}_b + \dots = \nu \mathcal{E}_x + \lambda \mathcal{E}_z + \dots \quad (30)$$

wo $\mathcal{E}_a, \mathcal{E}_b \dots \mathcal{E}_x \dots$ die Einheiten der Stoffe $S_a, S_b \dots S_x$ [123]

1) Wenn wir dahin gelangen, die Gleichgewichtsbedingungen für den Fall zu suchen, dass sich Massen bilden, die von allen früher vorhandenen verschieden sind, werden wir von neuem das Problem des Gleichgewichts heterogener Massen, die in eine nichtleitende Hülle eingeschlossen sind, aufnehmen, und es in allgemeinerer Weise, die von dieser Einschränkung frei ist, behandeln.

(d. h. von einigen der Stoffe $S_1, S_2 \dots S_n$) und α, β, \dots Zahlen bedeuten. Dieselben sind nicht, wie bemerkt werden soll, Gleichungen zwischen abstrakten Grössen, sondern das Zeichen $=$ bedeutet sowohl eine qualitative wie quantitative Gleichwerthigkeit. Wir nehmen an, dass r unabhängige Gleichungen von dieser Art vorhanden sind. Die Bedingungsgleichungen für die Bestandtheile können leicht aus denselben abgeleitet werden, doch wird eine eingehende Betrachtung darüber entbehrlich sein. Es ist offenbar, dass sie durch alle Werthe der Variationen befriedigt werden, welche die Gleichungen (18) befriedigen; daher müssen die besonderen Gleichgewichtsbedingungen (19), (20) und (22) nothwendig in diesem Falle sein, und, wenn sie befriedigt sind, kommt die allgemeine Gleichgewichtsgleichung (15) oder (23) auf

$$M_1 \Sigma \delta m_1 + M_2 \Sigma \delta m_2 \dots + M_n \Sigma \delta m_n \geq 0 \quad (31)$$

Dies ergibt sich aus denselben Betrachtungen, welche in Bezug auf die Gleichungen (23) und (27) dargelegt wurden. Nun ist es offenbar möglich, den Grössen $\Sigma \delta m_a, \Sigma \delta m_b \dots \Sigma \delta m_k$ Werthe zu geben, welche proportional $\alpha, \beta, \dots - \lambda \dots$ in der Gleichung (30) sind, und ebenso den gleichen Grössen, negativ genommen, wobei in allen anderen Gliedern $\Sigma \delta m = 0$ gesetzt wird; dann ist

$$\alpha M_a + \beta M_b + \dots - \lambda M_k - \lambda M_l - \dots = 0 \quad (32)$$

oder

$$\alpha M_a + \beta M_b + \dots = \lambda M_k + \lambda M_l + \dots \quad (33)$$

Es soll bemerkt werden, dass diese Gleichung dieselbe Gestalt und dieselben Coefficienten hat, wie die Gleichung (30), indem M die Stelle von \mathfrak{S} einnimmt. Offenbar muss eine ähnliche Gleichgewichtsbedingung für jede der r Gleichungen stattfinden, von denen (30) ein Beispiel ist, und welche man einfach erhält, indem man S in diesen Gleichungen in M verwandelt. Wenn diese Bedingungen befriedigt sind, so wird (31) durch jeden möglichen Wert von $\Sigma \delta m_1, \Sigma \delta m_2, \dots \Sigma \delta m_n$ befriedigt werden. Denn es sind in diesen Gleichungen nur solche Werthe möglich, für welche die Gleichung

$$(\Sigma \delta m_1) \mathfrak{S}_1 + (\Sigma \delta m_2) \mathfrak{S}_2 \dots + (\Sigma \delta m_n) = 0 \quad (34)$$

nach der Substitution dieser Werthe, von den r Gleichungen von der Art (30) durch die gewöhnlichen Methoden der Reduction linearer Gleichungen abgeleitet werden kann. Daher können wegen der Beziehung zwischen (31) und (34) und zwischen den r Gleichungen von der Form (30) die Bedingungen, welche man erhält, wenn man den Variationen in (31) irgend welche möglichen Werthe ertheilt, ebenso aus den r Gleichungen wie (33) abgeleitet werden; das heisst, wenn die r Gleichungen wie (33) erfüllt sind, so ist auch die Bedingung (31) erfüllt. Daher sind

die r Gleichungen, wie (33) im Verein mit (19), (20) und (22) equivalent der allgemeinen Bedingung (15) oder (23).

[124] Zur Bestimmung des Zustandes einer gegebenen Masse, wenn dieselbe sich im Gleichgewicht befindet und ein gegebenes Volum, eine gegebene Energie und Entropie besitzt, liefert die Bedingung des Gleichgewichts je eine Zusatzgleichung, entsprechend den r unabhängigen Beziehungen zwischen den n zusammengesetzten Bestandtheilen. Die Zahl der Gleichungen aber, welche unsere Kenntniss der Masse in dem gegebenen Zustande ausdrücken, wird entsprechend auf $n-r$ vermindert, ebenso wie die der Bedingungsgleichungen, die sich auf die Mengen der Bestandtheile beziehen, welche aus den ersteren durch Differentiation abgeleitet werden können.

Bedingungen, welche sich auf die mögliche Bildung von Massen, die den früher vorhandenen nicht gleich sind, beziehen.

Die Variationen, welche wir bisher untersucht haben, umfassen nicht jede mögliche unendlich kleine Aenderung in dem Zustande der gegebenen Masse, so dass die oben gefundenen Bedingungen des Gleichgewichts, wenn sie auch stets für das Gleichgewicht nothwendig sind (wenn keine anderen Bedingungsgleichungen als solche, wie sie hier vorausgesetzt wurden, vorhanden sind) doch nicht immer ausreichend sind. Denn ausser den unendlich kleinen Aenderungen in dem Zustand und der Zusammensetzung der verschiedenen Gebiete der gegebenen Masse können infinitesimale Mengen von Massen gebildet werden, welche in Zustand und Zusammensetzung vollständig verschieden von denen der ursprünglich existirenden sind. Solche Theile der gesammten Masse in ihrem geänderten Zustande, welche nicht als Theile der ursprünglich vorhandenen Masse, die sich unendlich wenig in Zustand und Zusammensetzung geändert haben, angesehen werden können, sollen neue Theile genannt werden. Dieselben werden nothwendigerweise unendlich klein sein. Da es bequemer ist, einen leeren Raum als einen Grenzfall der äussersten Verdünnung anzusehen, statt die mögliche Bildung leerer Räume innerhalb der gegebenen Masse gesonderter Betrachtung zu unterziehen, so wird der Ausdruck neue Theile auch auf leere Räume angewendet werden, wenn solche sich bilden, nachdem vorher keine vorhanden gewesen waren. Wir wollen die Zeichen $D\varepsilon$, $D\eta$, Dv , Dm_1 , Dm_2 , ... Dm_n benutzen, um die Differentiale der Energie, Entropie, des Volums und der Bestandtheile dieser neuen Theile zu bezeichnen. Die Bestandtheile S_1 , S_2 ... S_n müssen so gewählt werden, dass sie

nicht nur die unabhängig veränderlichen (wirklichen oder möglichen) Bestandtheile aller Theile der gegebenen Masse, wie sie anfänglich bestanden, umfassen, sondern ebenso die Bestandtheile aller neuen Theile, deren mögliche Bildung wir in Betracht zu ziehen haben. Das Zeichen δ wird nach wie vor benutzt werden, um unendlich kleinen Variationen der Grössen in solchen Theilen zu bezeichnen, die sich in Bezug auf Zustand und Zusammensetzung nur unendlich wenig geändert haben, und die wir zum Unterschiede ursprüngliche Theile nennen wollen; unter letztere sollen auch leere Räume gerechnet werden, wenn solche ursprünglich innerhalb der Hülle, welche das Gebilde umgiebt, bestanden haben. Da wir die gegebene Masse in so viel Theile, als wir wünschen, theilen können, und da nicht nur [125] die ursprünglichen Grenzen, sondern auch die Bewegungen dieser Grenzen während einer Variation des Zustandes des Gebildes willkürlich sind, so können wir die Theile, welche wir ursprüngliche genannt haben, so definiren, dass wir sie als ursprünglich homogen, homogen bleibend, und ursprünglich das ganze System darstellend betrachten können.

Der allgemeinste Werth der Energie des ganzen Gebildes ist offenbar

$$\Sigma \delta \varepsilon + \Sigma D \varepsilon \quad (35)$$

wobei sich die erste Summirung auf alle ursprünglichen und die zweite auf alle neuen Theile bezieht. (Während der Untersuchung dieses Problems wird der Buchstabe δ oder D , auf Σ folgend, genügend angeben, ob die Summirung sich auf die ursprünglichen oder die neuen Theile bezieht.) Daher ist die allgemeine Bedingung des Gleichgewichts

$$\Sigma \delta \varepsilon + \Sigma D \varepsilon \geq 0 \quad (36)$$

oder, wenn wir den Werth von $\delta \varepsilon$ aus der Gleichung (12) einführen

$$\Sigma D \varepsilon + \Sigma (t \delta \eta) - \Sigma (p \delta v) + \Sigma (\mu_1 \delta m_1) + \Sigma (\mu_2 \delta m_2) + \dots \\ \Sigma (\mu_n \delta m_n) \geq 0 \quad (37)$$

Kann einer der Stoffe S_1, S_2, \dots, S_n aus anderen gebildet werden, so wollen wir wie früher (S. 82) annehmen, dass derartige Beziehungen durch Gleichungen zwischen den Einheiten der verschiedenen Stoffe ausgedrückt sind. Es seien diese

$$\left. \begin{array}{l} a_1 \mathfrak{S}_1 + a_2 \mathfrak{S}_2 + \dots + a_n \mathfrak{S}_n = 0 \\ b_1 \mathfrak{S}_1 + b_2 \mathfrak{S}_2 + \dots + b_n \mathfrak{S}_n = 0 \end{array} \right\} r \text{ Gleichungen} \quad (38)$$

Die Bedingungsgleichungen werden sein (wenn keine Einschränkung in Bezug auf die Freiheit der Bewegung und Zusammensetzung der Stoffe besteht)

86 Bedingungen d. Gleichgew. zwischen d. ursprüngl. vorhand. homog. Antheilen etc.

$$\sum \delta \eta_i + \sum D \eta_i = 0 \quad (39)$$

$$\sum \delta v + \sum D v = 0 \quad (40)$$

und $n-r$ Gleichungen von der Gestalt

$$\begin{aligned} h_1 (\sum \delta m_1 + \sum D m_1) + h_2 (\sum \delta m_2 + \sum D m_2) + \dots \\ + h_n (\sum \delta m_n + \sum D m_n) = 0 \quad (41)^1 \\ i_1 (\sum \delta m_1 + \sum D m_1) + i_2 (\sum \delta m_2 + \sum D m_2) = \dots \\ + i_n (\sum \delta m_n + \sum D m_n) = 0 \end{aligned}$$

[126] Indem wir Lagranges „Methode der Multiplicatoren“ benutzen²⁾, wollen wir $T (\sum \delta \eta_i + \sum D \eta_i) - P (\sum \delta v + \sum D v)$ von dem ersten Gliede der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung (37) abziehen, wobei T und P Constanten von zunächst willkürlichem Werth sind. Wir können in gleicher Weise mit den übrigen Bedingungsgleichungen verfahren, doch können wir dasselbe Ergebniss auf einem anderen Wege einfacher erreichen. Wir bemerken zunächst, dass

$$\begin{aligned} (\sum \delta m_1 + \sum D m_1) \mathfrak{S}_1 + (\sum \delta m_2 + \sum D m_2) \mathfrak{S}_2 + \dots \\ + (\sum \delta m_n + \sum D m_n) \mathfrak{S}_n = 0, \quad (42) \end{aligned}$$

und diese Gleichungen gelten identisch für alle möglichen Werthe der in Klammern geschlossenen Ausdrücke, wenn für r von den Grössen \mathfrak{S} ihre Werthe als Funktion der anderen substituirt werden, wie sie sich aus den Gleichungen (38) ergeben. (Obwohl $\mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_2, \dots, \mathfrak{S}_n$ nicht abstracte Grössen darstellen, so sind doch offenbar die Operationen, welche zur Reduction linearer Gleichungen erforderlich sind, auch auf die Gleichungen (38) anwendbar.) Somit wird die Gleichung (42) gelten, wenn wir für $\mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_2, \dots, \mathfrak{S}_n$ Werthe substituiren, welche die Gleichungen (38) befriedigen. Es mögen M_1, M_2, \dots, M_n solche Werthe sein, d. h. es sei

$$\left. \begin{aligned} a_1 M_1 + b_2 M_2 + \dots + a_n M_n = 0 \\ b_1 M_1 + b_2 M_2 + \dots + b_n M_n = 0 \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \text{---} \end{aligned} \right\} r \text{ Gleichungen} \quad (43)$$

1) Was die Beziehung zwischen den Coefficienten in (41) und denen in (38) anlangt, so wird sich der Leser leicht überzeugen, dass die Coefficienten jeder der Gleichungen (41) von solcher Beschaffenheit sind, dass sie alle Gleichungen (38) befriedigen, wenn sie für S_1, S_2, \dots, S_n substituirt werden; und dass dies die einzige Bedingung ist, welcher die Coefficienten genügen müssen, ausgenommen, dass $n-r$ Gruppen von Coefficienten unabhängig sein müssen, d. h. dass sie unabhängige Gleichungen bilden; und dass diese Beziehung zwischen den beiden Gruppen von Gleichungen reciprok ist.

2) Wegen des Zeichens \geq in (37) und da einige Variationen nicht negativ werden können, sollen die einzelnen Stufen der Ueberlegung in grösserer Breite entwickelt werden, als sonst nöthig wäre.

dann ist

$$M_1 (\Sigma \delta m_1 + \Sigma Dm_1) + M_2 (\Sigma \delta m_2 + \Sigma Dm_2) + \dots \\ + M_n (\Sigma \delta m_n + \Sigma Dm_n) = 0 \quad (44)$$

Dieser Ausdruck, in welchem noch $n-r$ Constanten M_1, M_2, \dots, M_n willkürlich sind, soll gleichfalls von dem ersten Glied der allgemeinen Bedingung (37) subtrahirt werden, wodurch wir erhalten

$$\Sigma D\varepsilon + \Sigma (t \delta \eta) - \Sigma (p \delta v) + \Sigma (\mu_1 \delta m_1) \dots + \Sigma (\mu_n \delta m_n) \\ - T \Sigma \delta \eta + P \Sigma \delta v - M_1 \Sigma \delta m_1 \dots + M_n \Sigma \delta m_n \quad (45) \\ - T \Sigma D\eta + P \Sigma Dv - M_1 \Sigma Dm_1 \dots + M_n \Sigma Dm_n \geq 0$$

Das heisst, haben wir den Grössen $T, P, M_1, M_2, \dots, M_n$ Werthe zugeschrieben, die mit (43) vereinbar sind, so können wir sagen, dass zum Gleichgewicht nothwendig und zureichend ist, wenn Gleichung (45) Geltung behält für jede Variation im Zustande des Gebildes, welcher mit den Bedingungsgleichungen (39), (40) und (41) verträglich ist. Nun ist es immer möglich, im Falle eines Gleichgewichts den Grössen $T, P, M_1, M_2, \dots, M_n$ solche Werthe zuzuschreiben, ohne die Gleichungen (43) zu verletzen, [127], so dass (45) für alle Variationen im Zustande des Gebildes und den Mengen der verschiedenen zusammensetzenden Stoffe giltig ist, selbst wenn diese Variationen nicht mit den Bedingungsgleichungen (39), (40) und (41) vereinbar sind. Denn ist es nicht möglich, dies zu thun, so muss es möglich sein durch Anwendung von (45) auf Variationen im Gebilde, welche nicht nothwendig durch die Bedingungsgleichungen (39), (40) und (41) beschränkt sind, Bedingungen in Bezug auf $T, P, M_1, M_2, \dots, M_n$ zu erhalten, von denen einige mit den anderen, oder mit den Gleichungen (43) unvereinbar sind. Diese Bedingungen wollen wir darstellen durch

$$A \geq 0, \quad B \geq 0, \quad \dots \quad (46)$$

wo A, B, \dots lineare Functionen von $T, P, M_1, M_2, \dots, M_n$ sind. Dann wird es möglich sein, aus diesen eine einzige Bedingung von der Form

$$\alpha A + \beta B + \dots \geq 0 \quad (47)$$

abzuleiten, wo α, β, \dots positive Constanten sind, welche nicht gleichzeitig mit den Gleichungen (43) richtig sein kann. Aus der Form von (47) geht aber offenbar hervor, dass die Gleichung ebenso wie eine der Bedingungen (46) unmittelbar aus (45) hätte erhalten werden können, indem man diese Formel auf eine bestimmte Aenderung des Gebildes anwendete (welche möglicherweise nicht durch die Bedingungsgleichungen (39), (40) und (41) beschränkt ist. Da nun aber (47)

nicht gleichzeitig mit den Gleichungen (43) richtig sein kann, so ist es offenbar, dass (47) zunächst nicht T und P enthalten kann, so dass für die eben erwähnte Aenderung des Gebildes (für welche sich (45) auf (47) reducirt), sein muss

$$\Sigma \delta \eta + \Sigma D \eta = 0 \text{ und } \Sigma \delta v + \Sigma D v = 0$$

so dass die Bedingungsgleichungen (39) und (40) befriedigt sind. Nun muss aus demselben Grunde der Werth der homogenen Function ersten Grades von $M_1, M_2, \dots M_n$ in (47) durch die Gleichungen (43) bestimmt sein. Aber der hierdurch bestimmte Werth kann nur gleich Null sein, wie aus der Form dieser Gleichungen offenbar hervorgeht. Somit ist

$$\begin{aligned} (\Sigma \delta m_1 + \Sigma D m_1) M_1 + (\Sigma \delta m_2 + \Sigma D m_2) M_2 + \dots \\ + (\Sigma \delta m_n + \Sigma D m_n) M_n = 0 \end{aligned} \quad (48)$$

für alle Werthe von $M_1, M_2, \dots M_n$, welche die Gleichungen (43) befriedigen und daher

$$\begin{aligned} (\Sigma \delta m_1 + \Sigma D m_1) \mathfrak{S}_1 + (\Sigma \delta m_2 + \Sigma D m_2) \mathfrak{S}_2 + \\ + (\Sigma \delta m_n + \Sigma D m_n) \mathfrak{S}_n = 0 \end{aligned} \quad (49)$$

für alle numerischen Werthe von $\mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_2, \dots \mathfrak{S}_n$, welche die Gleichungen (38) befriedigen. Diese Gleichung (49) wird daher auch richtig sein, wenn wir für r von den Grössen $\mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_2, \dots \mathfrak{S}_n$ ihre Werthe als Functionen der anderen gemäss der Gleichung (38) eingeführt werden, und wird daher auch richtig sein, wenn wir [128] $\mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_2, \dots \mathfrak{S}_n$ wie früher gebrauchen, um die Einheiten der verschiedenen Bestandtheile zu bezeichnen. Dies vorausgesetzt, besagt die Gleichung, dass die Werthe der Glieder innerhalb der Klammern mit den Bedingungsgleichungen (41) vereinbar sind. Daher ist die betrachtete Aenderung des Gebildes keine, welche eine der Gleichgewichtsbedingungen verletzt; und da die Beziehung (45) für diese Aenderung und für alle Werthe von $T, P, M_1, M_2, \dots M_n$, welche mit (43) verträglich sind, nicht gilt, so kann der Zustand des Gebildes kein Gleichgewichtszustand sein. Daher ist es nothwendig und offenbar auch zureichend für das Gleichgewicht, wenn es möglich ist, den Grössen $T, P, M_1, M_2, \dots M_n$ solche mit den Gleichungen (43) verträgliche Werthe zu ertheilen, dass die Bedingung (45) für jede Aenderung des Gebildes giltig ist, auch ohne Rücksicht auf die Bedingungsgleichungen (39), (40) und (41).

Hierzu ist es nothwendig und hinreichend, dass

$$t = T, \quad p = P \quad (50)$$

$$\mu_1 \delta m_1 \geq M_1 \delta m_1, \quad \mu_2 \delta m_2 \geq M_2 \delta m_2, \quad \dots \mu_n \delta m_n \geq M_n \delta m_n \quad (51)$$

für jeden ursprünglichen Theil, wie er früher definit wurde, giltig ist, und dass

$$D\mathfrak{E} - TD\eta + PDv - M_1 Dm_1 - M_2 Dm_2 - \dots M_n Dm_n \geq 0 \quad (52)$$

für jeden neuen Theil, wie früher definirt, gilt. Fügen wir zu diesen Bedingungen die Gleichungen (43), so können wir T , P , M_1 , M_2 , ... M_n einfach als zu eliminirende Unbekannte behandeln.

Was die Bedingung (51) anlangt, so ist zu bemerken, dass wenn ein Stoff S_1 ein wirklicher Bestandtheil von einem mit einem einfachen Accent zu bezeichnenden Theil der gegebenen Masse ist, die Variation $\delta m_1'$ positiv oder negativ sein kann, und wir $\mu_1' = M_1$ haben; ist dagegen δ_1 nur ein möglicher Bestandtheil dieses Theils, so kann $\delta m_1'$ keinen negativen Werth annehmen und wir haben $\mu_1' \geq M_1$. Die Formeln (50), (51) und (43) drücken dieselben Einzelbedingungen aus, welche wir oben vermöge einer weniger allgemeinen Rechnung erhalten haben. Es erübrigt noch (52) zu discutiren. Die Formel muss für eine unendlich kleine Masse in dem veränderten Gebilde gelten, welche nicht annähernd homogen mit einer der umgebenden Massen ist; die Ausdrücke $D\varepsilon$, $D\eta$, Dm_1 , Dm_2 ... Dm_n bezeichnen Energie, Entropie, Volum der unendlich kleinen Masse und die Mengen der Stoffe S_1 , S_2 ... S_n , welche wir als ihre Bestandtheile ansehen (die nicht nothwendig unabhängig veränderliche Bestandtheile sind). Giebt es mehr als eine Art, in welcher die Masse als aus diesen Bestandtheilen zusammengesetzt angesehen werden kann, so wählen wir die bequemste. Denn es folgt unmittelbar aus den zwischen M_1 , M_2 , ... M_n bestehenden Beziehungen, dass das Ergebniss [129] in jedem Falle dasselbe ist. Nehmen wir nun an, dass die Werthe von $D\varepsilon$, $D\eta$, Dv , Dm_1 , Dm_2 , ... Dm_n proportional den Werthen von ε , η , v , m_1 , m_2 , ... m_n sind, so ist die Bedingung für eine grosse homogene Masse vor ähnlicher Zusammensetzung und von gleicher Temperatur und Druck, äquivalent der, dass

$$\varepsilon - T\eta + Pv - M_1 m_1 - M_2 m_2 - \dots - M_n m_n \geq 0 \quad (53)$$

für jeden grossen homogenen Körper, welcher sich aus den Stoffen S_1 , S_2 , ... S_n bilden kann.

Der Giltigkeit der letzten Transformation kann indessen nicht ohne grosse Einschränkung zugestanden werden. Sie enthält die Voraussetzung, dass die Beziehung zwischen Energie, Entropie, Volum und den Mengen der verschiedenen Bestandtheile einer sehr kleinen Masse, welche von Stoffen abweichender Beschaffenheit und Zusammensetzung umgeben ist, derselbe ist, als wenn die fragliche Masse einen Theil eines ausgedehnten homogenen Stoffes bildete. Wir gingen in der That von der Voraussetzung aus, dass wir den Theil der Energie etc. vernachlässigen könnten, welcher von den Trennungsflächen zwischen

den heterogenen Massen herrührt. Nun ist in vielen Fällen und zu manchen Zwecken, wie im Allgemeinen, wenn die Massen gross sind, eine derartige Voraussetzung völlig gerechtfertigt, in dem Falle aber, dass solche Massen, welche in oder zwischen Stoffen von abweichender Natur oder Zustand gebildet werden, und welche im ersten Augenblick ihrer Bildung unendlich klein sein müssen, ist eine solche Annahme ganz unzulässig, da die Oberflächen im Verhältniss zu den Massen als unendlich gross angesehen werden müssen. Wir werden weiter unten sehen, welche Abänderungen in unseren Formeln nöthig sind, damit sie die Antheile der Energie u. s. w. umfassen, welche durch die Oberflächen bedingt werden, doch geschieht auch dies unter der in der Capillaritätstheorie gebräuchlichen Annahme, dass der Krümmungsradius gross ist im Verhältniss zu dem Radius der merklichen molekularen Wirkung und zu der Dicke der Oberflächenschicht, welche nicht in jeder Hinsicht (annähernd) mit einer der Massen, welche sie trennt, homogen ist. Wenn aber auch die so abgeänderten Formeln sich mit genügender Genauigkeit auf (zwischen anderen Massen von abweichender Beschaffenheit vorkommende) Massen anwenden lassen, welche weit kleiner sein dürfen, als wenn die auf die Oberflächen bezüglichen Glieder vernachlässigt würden, so ist doch der Fehler bei der Anwendung auf nach allen Dimensionen unendlich kleine Massen nicht weniger absolut.

Aehnliche Betrachtungen könnten selbst der Giltigkeit von (52) als der nothwendigen und ausreichenden Bedingung des Gleichgewichts, was die Bildung von Massen anlangt, die nicht annähernd homogen mit den vorher vorhandenen sind, wenn die Gleichgewichtsbedingungen zwischen den letzteren befriedigt sind, zweifelhaft machen, bevor bewiesen ist, dass bei der Aufstellung dieser Formel nicht Grössen, welche sich [130] auf die Wechselwirkung der neuen und der ursprünglichen Theile beziehen, welche das Ergebniss beeinflussen können, vernachlässigt sind. Es ist leicht, den Grössen $D\varepsilon$, $D\eta$, Dv , Dm_1 , Dm_2 , ... Dm_n solche Bedeutung zu geben, dass dies offenbar der Fall ist. Es ist zu bemerken, dass die durch diese Buchstaben bezeichneten Grössen nicht vollständig definiert worden sind. Zunächst haben wir kein Recht, die Existenz einer Fläche von absoluter Discontinuität anzunehmen, welche die neuen Theile von den alten trennt, so dass die der Trennungsfläche zugeschriebene Lage einigermaßen willkürlich ist. Und wenn selbst die Trennungsfläche der Massen bestimmt wäre, so wäre die den getrennten Massen zugeschriebene Energie willkürlich, da ein Theil der Gesamtenergie von der Wechselwirkung beider Massen abhängt. Wir müssten viel-

leicht auch die Entropie als im gleichen Falle befindlich betrachten, wenn auch die Entropie eines Gebildes niemals von den wechselseitigen Beziehungen von Theilen abhängig ist, welche sich in einer merklichen Entfernung von einander befinden. Nun wird die Bedingung (52) giltig sein, wenn die Grössen $D\varepsilon$, $D\eta$, Dv , Dm_1 , Dm_2 , ... Dm_n so definirt werden, dass keine der Voraussetzungen, welche bezüglich der Bildung dieser neuen Theile stillschweigend oder anders gemacht worden sind, verletzt wird. Diese Voraussetzungen sind: dass die Beziehung zwischen den Variationen von Energie, Entropie, Volum etc. bei keinem der ursprünglichen Theile durch die Nachbarschaft der neuen Theile beeinflusst wird; und dass die Energie, Entropie, Volum etc. des Gebildes in seinem geänderten Zustande genau durch die Summen von Energie, Entropie etc. der verschiedenen (ursprünglichen und neuen) Theile dargestellt wird, wenigstens insofern als eine dieser Grössen durch die Bildung der neuen Theile bestimmt oder beeinflusst worden ist. Wir wollen voraussetzen, dass $D\varepsilon$, $D\eta$, Dv , Dm_1 , Dm_2 ... Dm_n so bestimmt worden sind, dass diese Bedingungen nicht verletzt werden. Dies kann auf verschiedene Weise geschehen. Wir können annehmen, dass die Lage der Flächen, welche die ursprünglichen und die neuen Theile trennen, in passender Weise bestimmt worden sind. Hierdurch wird der Raum und die Masse, welche zu den getrennten Theilen gehören, bestimmt. Sollte hierdurch nicht auch die Theilung der Entropie bestimmt werden, so können wir annehmen, dass dies auf eine andere passende willkürliche Weise geschehen sei. So können wir annehmen, dass die gesammte Energie in irgend welchen neuen Theilen und ihrer Umgebung so vertheilt worden ist, dass die Gleichung (12) in ihrer Anwendung auf die ursprünglichen Theile durch die Bildung neuer nicht verletzt wird. Oder die Annahme kann einfacher erscheinen, dass die gedachte Fläche, welche neue Theile von ursprünglichen scheidet, so belegen ist, dass sie alle Materie einschliesst, welche von der Nachbarschaft der Neubildung beeinflusst wird, so dass der Theil, oder die Theile, welche wir als ursprünglich ansehen, homogen im strengsten Sinne verbleiben, indem sie gleichförmige Dichte der Energie und Entropie einschliessen, bis zu der äussersten [131] Grenzfläche. Die Homogenität der neuen Theile kommt nicht in Betracht, da wir in dieser Hinsicht keine Voraussetzungen gemacht haben. Es kann zweifelhaft sein, ob wir die so begrenzten neuen Theile als unendlich klein betrachten dürfen, selbst in den frühesten Stadien ihrer Entwicklung. Sind sie aber nicht unendlich klein, so wird die einzige Weise, in der dies die Gültigkeit unserer Formeln beeinflussen

könnte, die sein, dass infolge der Bedingungsgleichungen, d. h. infolge offener Nothwendigkeiten des Falles, endliche Variationen der Energie, Entropie, des Volums etc. der ursprünglichen Theile erforderlich würden, auf welche die Gleichung (12) nicht anwendbar erscheinen könnten. Wird aber die Natur und der Zustand der Masse nicht geändert, so gilt die Gleichung (12) auch für endliche Differenzen. (Dies tritt alsbald hervor, sowie man die Gleichung unter der obigen Einschränkung integrirt.) Somit wird auch die Gleichung für endliche Differenzen ihre Gültigkeit behalten, vorausgesetzt, dass die Natur und der Zustand der Masse nur unendlich wenig geändert wird. Denn die Differenzen können als aus zwei Theilen bestehend angesehen werden, von denen der erste dem constanten Zustand der Masse entspricht, und der zweite unendlich klein ist. Wir dürfen daher die neuen Theile als in der angenommenen Weise begrenzt ansehen, ohne dass die Gültigkeit unserer Ergebnisse beeinträchtigt wird. Die auf eine dieser Weisen (oder in anderen, welche sich dem Leser darbieten werden) aufgefasste Bedingung (52) hat eine vollkommen bestimmte Bedeutung, und ist als die nothwendige und zureichende Bedingung des Gleichgewichts hinsichtlich der Bildung neuer Theile anzusehen, wenn die Gleichgewichtsbedingungen (50), (51) und (43) für die ursprünglichen Theile befriedigt sind.

Was die Bedingung (53) anlangt, so kann gezeigt werden, dass sie mit (50), (51) und (43) stets ausreichend für das Gleichgewicht ist. Um dies zu beweisen, ist nur erforderlich zu zeigen, dass wenn (50), (51) und (43) befriedigt sind, und (52) nicht, auch (53) nicht befriedigt sein wird.

Wir wollen zunächst bemerken, dass ein Ausdruck von der Form

$$-\varepsilon + T\eta - Pv + M_1 m_1 + M_2 m_2 + \dots M_n m_n \quad (54)$$

die Arbeit bezeichnet, welche durch die Bildung eines Körpers (auf umkehrbarem Wege) erhalten werden kann, dessen Energie, Entropie, Volum und Mengen der Bestandtheile durch ε , η , v , m_1 , m_2 , \dots m_n bezeichnet werden, und zwar innerhalb eines Mittels, dessen Druck, Temperatur und Potentiale T , P , M_1 , M_2 , \dots M_n sind. (Das Mittel ist als so ausgedehnt vorausgesetzt, dass durch die Bildung des Körpers seine Eigenschaften nirgend in merklicher Weise geändert werden.) Denn ε ist die Energie des gebildeten Körpers, und die übrigen Glieder bezeichnen (wie sich ergibt, wenn man die Gleichung (12) auf das Mittel anwendet) die Abnahme der Energie des Mittels, wenn, nach der [131] Bildung des Körpers die gesammte Entropie des Mittels und des Körpers, ihr gesammtes Volum und die gesammten Stoff-

mengen dieselben sind, wie die Entropie u. s. w. des Mittels vor der Bildung des Körpers. Diese Ueberlegung wird uns überzeugen, dass dieser Ausdruck für irgend welche endlichen Werthe von v , und von T, P, M_1 etc. nicht unendlich werden kann, wenn ϵ, η, m_1 etc. durch irgend einen wirklichen Körper, ob homogen oder nicht, (aber von dem gegebenen Volum) bestimmt werden, selbst wenn T, P, M_1 etc. nicht die Werthe von Temperatur, Druck und Potentialen irgend eines wirklichen Stoffes darstellen. (Sind die Stoffe $S_1, S_2, \dots S_n$ alle wirkliche Bestandtheile eines homogenen Theils des Gebildes, dessen Gleichgewicht untersucht wird, so liefert dieser Theil ein Beispiel eines Körpers von gleicher Temperatur, Druck und Potentialen wie das angenommene Mittel.

Durch die Integration der Gleichung (12) unter der Voraussetzung, dass die Natur und der Zustand der Masse als unverändert bleibend angesehen wird, erhalten wir die Gleichung

$$\epsilon = t\eta - pv + \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \dots + \mu_n m_n \quad (55)$$

welche für jede beliebige homogene Masse gilt. Daher gilt für jeden ursprünglichen Theil infolge von (50) und (51)

$$\epsilon - T\eta + Pv - M_1 m_1 - M_2 m_2 \dots - M_n m_n = 0 \quad (56)$$

Ist die Gleichung (52) nicht in Betreff aller möglichen neuen Theile erfüllt, so soll N ein neuer Theil sein, welcher in einem ursprünglichen Theil O auftritt, und für den die Bedingung nicht erfüllt ist. Offenbar wird der Werth des Ausdruckes

$$\epsilon - T\eta + Pv - M_1 m_1 - M_2 m_2 - \dots - M_n m_n \quad (57)$$

für eine Masse wie O , welche einige sehr kleine Massen wie N einschliesst, negativ sein, und wird in dem Maasse abnehmen, als die Zahl der Massen wie N zunimmt, bis innerhalb der ganzen Masse kein Antheil von merklicher Grösse ohne eine Masse wie N verbleibt, welche alle, wie erinnert werden soll, keine merkliche Ausdehnung haben. Der Werth kann aber nicht unbegrenzt abnehmen, da der Werth von (45) nicht unendlich werden kann. Nun brauchen wir nicht zu untersuchen, ob das kleinste Volum von (57) (bei constanten Werthen von $T, P, M_1, M_2, \dots M_n$) durch gänzlichen Ausschluss der Massen wie O und Anfüllen des ganzen Raumes mit Massen wie N erhalten werden kann, oder ob ein bestimmtes Gemenge einen kleineren Werth giebt, — es ist sicher, dass der kleinste mögliche Werth von (57) für die Volumeinheit, und zwar ein negativer Werth, für eine Masse eintreten wird, welche eine gewisse Homogenität besitzt. Tritt der neue Theil N , für welchen die Bedingung (52) nicht erfüllt ist, zwischen zwei verschiedenen ursprünglichen Theilen O' und O'' auf, so braucht

das Argument nicht wesentlich geändert zu werden. Wir können den [133] Werth von (57) für einen Körper, der aus Massen wie O' und O'' , getrennt durch eine Schicht wie N besteht, betrachten. Dieser Werth kann durch Ausdehnung der Schicht vermindert werden, was innerhalb eines gegebenen Volums durch Ausbildung einer gefalteten Form geschehen kann; und es wird wie früher augenscheinlich, dass der kleinste mögliche Werth von (57) für eine homogene Masse eintreten und negatives Zeichen haben wird. Und eine solche Masse wird nicht nur ein idealer Begriff sein, sondern ein Körper, welcher bestehen kann, denn da der Ausdruck (57) für diesen Zustand der Masse den kleinstmöglichen Werth für die Volumeinheit hat, so ist die Energie der in der Volumeinheit befindlichen Masse die kleinstmögliche für diese Substanz bei gleicher Entropie und gleichem Volum, — und daher wird dieselbe innerhalb eines nichtleitenden Gefässes sich im Zustande eines nicht instabilen Gleichgewichts befinden. Somit wird es, wenn (50), (51) und (43) befriedigt sind und die Bedingung (53) ist nicht befriedigt in Bezug auf alle neuen Theile, einen homogenen Körper geben, welcher aus den Stoffen $S_1, S_2, \dots S_n$ gebildet ist, und die Bedingung (53) nicht befriedigt.

Befriedigen somit die ursprünglich vorhandenen Massen die Bedingungen (50), (51) und (43), und wird die Bedingung (53) von jeder homogenen Masse befriedigt, welche aus den gegebenen Stoffen gebildet werden kann, so besteht Gleichgewicht.

Andererseits ist (53) keine nothwendige Bedingung des Gleichgewichts. Denn wir können leicht verstehen, dass (für sehr kleine Bildungen in oder neben einer der gegebenen Massen) die Bedingung (52) giltig ist, während die Bedingung (53) (für alle grossen Massen, die aus den gegebenen Stoffen gebildet worden sind) nicht befriedigt ist und die Erfahrung zeigt, dass dies sehr oft der Fall ist. Ueber-sättigte Lösungen, überhitztes Wasser etc. sind bekannte Beispiele. Solch ein Gleichgewicht ist aber praktisch instabil. Hierunter ist verstanden, dass wenn auch, genau gesprochen, unendlich kleine Störungen oder Aenderungen nicht ausreichend sein mögen, um das Gleichgewicht zu zerstören, doch eine sehr kleine Aenderung in dem ursprünglichen Zustande, vielleicht ein Umstand, welcher vollständig unseren Beobachtungsmitteln entgeht, doch hinreichen, es zu thun. Die Gegenwart einer kleinen Menge des Stoffes, für welchen die Bedingung (53) ungültig ist, reicht aus, um dies Ergebniss hervorzurufen, wenn dieser Stoff einen veränderlichen Bestandtheil der ursprünglichen homogenen Massen bildet. In anderen Fällen, wo, wenn die neuen Stoffe überhaupt gebildet werden sollen, verschiedene Arten

derselben gleichzeitig entstehen müssen, mag die ursprüngliche Anwesenheit dieser verschiedenen Arten, und zwar in unmittelbarer Nähe, erforderlich sein.

Es ist ersichtlich, dass wir (50) und (51) aus (56) und (53) erhalten, indem wir (53) auf Körper anwenden, welche nur unendlich wenig von den verschiedenen homogenen Theilen der gegebenen Masse abweichen. Daher [134] sind die Bedingungen (56) (bezüglich der verschiedenen homogenen Theile der gegebenen Masse) und (53) (bezüglich aller Stoffe, welche aus der gegebenen Materie gebildet werden können) mit (43) immer ausreichend für das Gleichgewicht, und immer nothwendig für ein Gleichgewicht, welches praktisch stabil sein soll. Und wir können, wenn wir wollen, uns von Einschränkungen in Bezug auf die Gleichungen (43) befreien. Denn vergleichen wir diese Gleichungen mit (38), so sehen wir leicht, dass es stets unwesentlich ist, wie wir bei der Anwendung der Bedingungen (56) und (53) auf irgend einen Stoff, ihn zusammengesetzt ansehen. Daher können wir bei Anwendung der Bedingungen, alle Stoffe als aus den letzten Bestandtheilen der gegebenen Masse zusammengesetzt ansehen. Alsdann verschwinden in (56) und (53) alle Glieder, welche sich auf andere Bestandtheile, als diese beziehen, und wir brauchen die Gleichungen (43) nicht zu berücksichtigen. Die Constanten $M_1, M_2, \dots M_n$, welche sich auf die letzten Bestandtheile beziehen, können ebenso wie T und P als Unbekannte angesehen werden, welche nur den Bedingungen (56) und (53) unterworfen sind.

Diese beiden Bedingungen, welche für das Gleichgewicht ausreichend, und für ein praktisch stabiles Gleichgewicht nothwendig sind, können in eine vereinigt werden, nämlich (wenn wir die letzten Bestandtheile der gegebenen Masse als diejenigen wählen, auf welche $m_1, m_2, \dots m_n$ sich beziehen), dass es möglich sein muss, den Constanten $T, P, M_1, M_2, \dots M_n$ in dem Ausdruck (57) solche Werthe zu geben, um den Werth des Ausdruckes für jeden homogenen Theil der fraglichen Masse so klein zu machen, wie für jeden anderen aus denselben Bestandtheilen gebildeten Körper.

Wirkung des festen Aggregatzustandes eines Theils der gegebenen Masse.

Wenn einige der homogenen Massen, deren Gleichgewicht untersucht wird, fest sind, so wird es offenbar zweckmässig sein, das Verhältniss ihrer Bestandtheile bei der Anwendung des Kriteriums des Gleichgewichts als fest zu betrachten, selbst im Falle von Verbin-

dungen in veränderlichen Verhältnissen, d. h. wenn Stoffe bestehen können, deren Zusammensetzung unendlich wenig von der des betrachteten festen Körpers abweicht. (Solche feste Körper, welche fähig sind, Flüssigkeiten zu absorbiren, bilden offenbar eine Ausnahme insofern, als ihre flüssigen Bestandtheile in Betracht gezogen werden.) Allerdings kann eine feste Masse durch die Bildung eines neuen festen Stoffes, welcher mit dem früheren nicht homogen ist, auf der Oberfläche, welche mit einer Flüssigkeit in Berührung steht, vergrößert werden, aber eine derartige Anlagerung wird zweckmässig als ein besonderer Theil des Gebildes zu behandeln sein (d. h. als einer von den Theilen, welche wir neue genannt haben). Doch ist es erwähnenswerth, dass wenn ein homogener fester Stoff, welcher eine Verbindung von wechselnder Zusammensetzung ist, sich in Berührung und im Gleichgewicht mit einer Flüssigkeit befindet, und die wirklichen Bestandtheile des festen Körpers (der als von veränderlicher Zusammensetzung angesehen wird) sind gleichfalls wirkliche Bestandtheile [135] der Flüssigkeit, und die Bedingung (53) ist erfüllt bezüglich aller Stoffe, welche aus den wirklichen Bestandtheilen der Flüssigkeit gebildet werden können (was immer der Fall sein wird, ausser wenn die Flüssigkeit praktisch instabil ist), dass dann alle Bedingungen, welche für das Gleichgewicht des Körpers, wenn er flüssig wäre, erforderlich wären, auch für den festen Körper gelten.

Dies folgt unmittelbar aus den Prinzipien, die auf den vorstehenden Seiten festgestellt worden sind. Denn in diesem Falle wird der Werth von (57) sowohl für die Flüssigkeit wie für den festen Körper Null sein, wenn er in Beziehung auf deren letzte Bestandtheile festgestellt wird, und wird für keinen Stoff, der aus diesen Bestandtheilen gebildet werden kann, negativ sein; und diese Bedingungen genügen für das Gleichgewicht unabhängig von dem festen Zustande einer der Massen. Indessen ist der Punkt wohl von genügender Bedeutung, um eine eingehende Erörterung zu beanspruchen.

Es seien $S_a, S_b \dots S_g$ die wirklichen Bestandtheile des festen Körpers (welche auch als wirkliche Bestandtheile in der Flüssigkeit vorkommen); betrachten wir das Verhältniss der Bestandtheile im festen Körper als veränderlich, so haben wir für diesen nach Gleichung. (12)

$$d\varepsilon' = t dr_1' - p' dv' + \mu_a dm_a' + \dots + \mu_g' dm_g' \\ + \mu_h' dm_h' \dots + \mu_k' dm_k' \quad (58)$$

Durch diese Gleichung sind die Potentiale $\mu_a' \dots \mu_k'$ vollständig definiert. Aber die Differentiale $dm_a' \dots dm_k'$ drücken, wenn man sie als unabhängig ansieht, offenbar Variationen aus, welche im Sinne

des Kriteriums des Gleichgewichts nicht möglich sind. Wir könnten sie aber in die allgemeine Bedingung des Gleichgewichts einführen, wenn wir die Abhängigkeit zwischen ihnen durch die entsprechenden Bedingungsgleichungen zum Ausdruck bringen. Doch wird es mit unserer bisherigen Methode besser übereinstimmen, wenn wir den festen Stoff so betrachten, dass ihm nur ein unabhängig veränderlicher Bestandtheil zukommt, dessen Natur von dem festen Körper dargestellt wird. Wir können alsdann schreiben

$$\delta \varepsilon' = t' \delta \eta' - p' \delta v' + \mu_{x'} \delta m_{x'} \quad (59)$$

Was die Beziehung des Potentials $\mu_{x'}$ zu den in (58) auftretenden Potentialen anlangt, so soll bemerkt werden, dass, da wir durch Integration von (58) und (59) haben

$$\varepsilon' = t' \eta' - p' v' + \mu_{a'} m_{a'} + \dots + \mu_{g'} m_{g'} \quad (60)$$

und
$$\varepsilon' = t' \eta' - p' v' + \mu_{x'} m_{x'}, \quad (61)$$

sich ergibt
$$\mu_{x'} m_{x'} = \mu_{a'} m_{a'} + \dots + \mu_{g'} m_{g'} \quad (62)$$

Hat nun die Flüssigkeit ausser $S_a \dots S_g$ und $S_h \dots S_k$ die wirklichen Bestandtheile $S_l \dots S_n$, so können wir für die Flüssigkeit schreiben

[136]
$$\delta \varepsilon'' = t'' \delta \eta'' - p'' \delta v'' + \mu_{a''} \delta m_{a''} \dots + \mu_{g''} m_{g''} \\ + \mu_{h''} \delta m_{h''} \dots + \mu_{k''} \delta m_{k''} + \mu_{l''} \delta m_{l''} \dots + \mu_{n''} \delta m_{n''} \quad (63)$$

und da nach der Voraussetzung

$$m_{x'} \mathcal{E}_x = m_{a'} \mathcal{E}_a \dots + m_{g'} \mathcal{E}_g \quad (64)$$

so werden die Gleichungen (43), (50) und (51) in diesem Falle nach Elimination der Constanten T, P etc.

$$t' = t'' \quad p' = p'' \quad (65)$$

und
$$m_{x'} \mu_{x'} = m_{a'} \mu_{a'} + \dots + m_{g'} \mu_{g'} \quad (66)$$

Die Gleichungen (65) und (66) können als der Ausdruck des Gleichgewichts zwischen dem festen und dem flüssigen Körper angesehen werden. Die letzte Bedingung kann auch in Folge von (62) durch die Gleichung

$$m_{a'} \mu_{a'} + \dots + m_{g'} \mu_{g'} = m_{a''} \mu_{a''} + \dots + m_{g''} \mu_{g''} \quad (67)$$

ausgedrückt werden. Gilt aber die Bedingung (53) für alle Stoffe, welche aus $S_a, \dots, S_g, S_h, \dots, S_k, S_l, \dots, S_n$ gebildet werden können, so können wir für alle derartigen Stoffe schreiben

$$\varepsilon - t'' \eta + p'' v - \mu_{a''} m_{a'} \dots - \mu_{g''} m_g - \mu_{h''} m_h \dots - \mu_{k''} m_k \\ - \mu_{l''} m_l \dots - \mu_{n''} m_n \geq 0 \quad (68)$$

(Bei der Anwendung dieser Formel auf verschiedene Körper muss beachtet werden, dass nur die Werthe der ungestrichenen Buchstaben gemäss den verschiedenen Stoffen, auf welche sie angewendet wird,

zu bestimmen sind, indem die Werthe der zweifach gestrichelten Buchstaben schon durch die gegebene Flüssigkeit bestimmt sind.) Nun ist, gemäss (60), (65) und (67) der Werth des ersten Gliedes dieser Bedingung, wenn sie auf den festen Stoff in dem gegebenen Zustande angewendet wird, gleich Null. Da die Bedingung auch für einen unendlich wenig vom festen verschiedenen Körper gelten muss, so haben wir

$$\begin{aligned} d\varepsilon' - p'' d\eta' + p'' dv' - \mu_a'' dm_a \dots - \mu_g'' dm_g' \\ - \mu_h'' dm_h' \dots - \mu_k'' dm_k' \geq 0 \end{aligned} \quad (69)$$

oder, nach den Gleichungen (58) und (65)

$$\begin{aligned} (\mu_a' - \mu_a'') dm_a' \dots + (\mu_g' - \mu_g'') dm_g' \\ + (\mu_h' - \mu_h'') dm_h' \dots + (\mu_k' - \mu_k'') dm_k' \geq 0 \end{aligned} \quad (70)$$

Da alle Differentiale unabhängig sind, folgt

$$\mu_a' = \mu_a'', \dots \mu_g' = \mu_g'', \dots \mu_h' \geq \mu_h'' \dots \mu_k' \geq \mu_k'' \quad (71)$$

was mit (65) offenbar dieselben Bedingungen darstellt, welche wir unter Vernachlässigung der Thatsache, dass eine der Massen fest ist, erhalten hätten.

[137] Wir haben vorausgesetzt, dass der feste Körper homogen sei. Indessen ist offenbar, dass in jedem Falle die obigen Bedingungen für jeden einzelnen Punkt gelten müssen, wo der feste Körper die Flüssigkeit berührt. Daher muss die Temperatur, der Druck und die Potentiale für alle wirklichen Bestandtheile des festen Körpers einen constanten Werth an der Fläche haben, in welcher er die Flüssigkeit berührt. Nun sind diese Grössen durch die Natur und den Zustand des festen Körpers bestimmt, und sie übertreffen an Zahl die unabhängigen Variationen, welche seine Natur und sein Zustand erfahren können. Hieraus können wir, wenn wir die Annahme verwerfen, dass die Natur oder der Zustand eines Körpers sich verändern kann, ohne den Werth einer dieser Grössen zu beeinflussen, schliessen, dass ein fester Körper, dessen Natur und Zustand an der Oberfläche (continuirliche) Verschiedenheit aufweist, nicht mit einer stabilen Flüssigkeit im Gleichgewicht sein kann, welche als unabhängig veränderliche Bestandtheile die veränderlichen Bestandtheile des festen Körpers enthält. (Im Uebrigen können aber mit derselben stabilen Flüssigkeit verschiedene feste Körper in endlicher Anzahl sich im Gleichgewicht befinden, welche aus den veränderlichen Bestandtheilen der Flüssigkeit bestehen, und deren Natur und Zustand vollständig durch die Flüssigkeit bestimmt sind¹⁾).

¹⁾ Bisher ist der feste Körper nur als isotropen Spannungen unterworfen angesehen worden. Die Wirkungen anderer Spannungen wird später in Betracht gezogen werden.

Wirkungen zusätzlicher Bedingungsgleichungen.

Da die benutzten Bedingungsgleichungen von der Beschaffenheit sind, dass sie immer auf ein in eine starre, undurchdringliche und nichtleitende Hülle eingeschlossenes Gebilde Anwendung finden, so werden die gefundenen besonderen Gleichgewichtsbedingungen stets ausreichend zum Gleichgewicht sein. Unter übrigens gleichen Verhältnissen wird aber die Anzahl der für das Gleichgewicht erforderlichen Bedingungen in dem Maasse abnehmen, als die Zahl der Bedingungsgleichungen zunimmt. Indessen wird das behandelte Gleichgewichtsproblem genügend die Methode, welche in jedem Falle einzuhalten ist und die Allgemeinheit der Resultate erkennen lassen.

Es soll bemerkt werden, dass die Lage der verschiedenen homogenen Theile der gegebenen Masse, welche sonst unwesentlich ist, das Vorhandensein gewisser Bedingungsgleichungen bedingen kann. Wenn beispielsweise verschiedene Theile des Gebildes, in welchen ein bestimmter Stoff ein veränderlicher Bestandtheil ist, durch andere Theile getrennt sind, in denen dieser Stoff kein Bestandtheil ist, so wird die Menge dieses Stoffes unveränderlich für die Theile des Gebildes sein, welche so getrennt sind, was leicht durch Bedingungsgleichungen auszudrücken ist. Andere Bedingungsgleichungen können von passiven Kräften (oder Widerständen gegen Aenderung) herrühren, welche den gegebenen Massen zukommen. In dem Problem, [138] welches wir zunächst betrachten werden, treten Bedingungsgleichungen auf, die durch eine Ursache von anderer Natur hervorgerufen werden.

Wirkung eines Diaphragmas (Gleichgewicht der osmotischen Kräfte).

Wenn die wie früher eingeschlossene gegebene Masse durch ein Diaphragma, welches einen einseitigen Drucküberschuss ertragen kann, und für einige Bestandtheile durchlässig, für andere undurchlässig ist, in zwei Theile getheilt ist, von denen jeder homogen und flüssig ist, so haben wir die Bedingungsgleichungen

$$\delta\eta' + \delta\eta'' = 0 \quad (72)$$

$$\delta v' = 0 \quad \delta v'' = 0 \quad (73)$$

und für die Componenten, welche nicht durch das Diaphragma treten können

$$\delta m_{a'} = 0, \quad \delta m_{a''} = 0, \quad \delta m_{b'} = 0, \quad \delta m_{b''} = 0 \text{ etc.} \quad (74)$$

dagegen für die durchgehenden

$$\delta m_{h'} + \delta m_{h''} = 0, \quad \delta m_{i'} + \delta m_{i''} = 0, \text{ etc.} \quad (75)$$

7*

Mit diesen Bedingungsgleichungen ergibt die allgemeine Gleichgewichtsbedingung (15) die folgenden besonderen Bedingungen

$$t' = t'' \quad (76)$$

und für die Bestandtheile, welche durch das Diaphragma gehen können, falls sie wirkliche Bestandtheile beider Massen sind

$$\mu_h' = \mu_h'', \quad \mu_i' = \mu_i'', \quad \text{etc.} \quad (77)$$

aber nicht

$$p' = p''$$

und nicht

$$\mu_a' = \mu_a'', \quad \mu_b' = \mu_b'', \quad \text{etc.}$$

Ist weiter das Diaphragma für die Bestandtheile nur in bestimmten Verhältnissen, oder in Verhältnissen durchlässig, die zwar nicht vollständig bestimmt, aber doch gewissen Bedingungen unterworfen sind, so können diese Bedingungen durch Gleichungen ausgedrückt werden, welche in Bezug auf $\delta m_1'$, $\delta m_2'$, etc. linear sind, und sind diese bekannt, so macht die Ableitung der besonderen Gleichgewichtsbedingungen keine Schwierigkeiten. Wir wollen indessen bemerken, dass wenn die Bestandtheile S_1 , S_2 , etc. (welche beiderseits wirkliche Bestandtheile sind), gleichzeitig in den Verhältnissen a_1 , a_2 , etc. durch das Diaphragma wandern können (ohne andere Widerstände, als solche, die mit der Wanderungsgeschwindigkeit verschwinden), dass alsdann für $\delta m_1'$, $\delta m_2'$ etc. in der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung Werthe möglich sind, die proportional a_1 , a_2 etc. sind, wobei $\delta m_1''$, $\delta m_2''$ etc. die gleichen Werthe, negativ genommen, haben, so dass sich für eine besondere Gleichgewichtsbedingung ergibt

$$a_1 \mu_1' + a_2 \mu_2'' + \dots \text{etc.} = a_1 \mu_1'' + a_2 \mu_2' + \text{etc.} \quad (78)$$

Es wird offenbar so viele unabhängige Gleichungen von dieser Gestalt geben [139], als unabhängige Verbindungen von Elementen vorhanden sind, welche durch das Diaphragma wandern können.

Diese Gleichgewichtsbedingungen hängen offenbar in keiner Weise von der Voraussetzung ab, dass das Volum jeder flüssigen Masse constant gehalten wird, wenn das Diaphragma in allen Fällen als unbeweglich angesehen wird. In der That können wir leicht dieselben Gleichgewichtsbedingungen erhalten, wenn wir das Volum als veränderlich ansehen. In diesem Falle wird, da das Gleichgewicht durch Kräfte erhalten werden muss, die auf die äusseren Flächen der Flüssigkeit wirken, die Variation der Quellen dieser Kräfte in der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung erscheinen, welche sein wird

$$\delta \epsilon' + \delta \epsilon'' + P' \delta v' + P'' \delta v'' \geq v \quad (79)$$

wo P' und P'' die äusseren Kräfte pro Flächeneinheit bezeichnen. (vgl. (14)). Aus dieser Bedingung können wir offenbar dieselben

inneren Gleichgewichtsbedingungen, wie früher, ableiten und ferner die äusseren Bedingungen

$$p' = P', \quad p'' = P'' \quad (80)$$

In den vorstehenden Paragraphen ist vorausgesetzt, dass die Durchlässigkeit des Diaphragmas vollkommen und seine Undurchlässigkeit absolut ist, d. h. dass es dem Durchgang der Bestandtheile der Flüssigkeiten in gewissen Verhältnissen keine Widerstände, ausser solchen, die mit der Geschwindigkeit verschwinden, entgegengesetzt, und dass in anderen Verhältnissen die Componenten überhaupt nicht durchtreten können. Wieweit diese Bedingungen in jedem besonderen Falle erfüllt sind, ist natürlich durch den Versuch zu bestimmen.

Ist das Diaphragma für alle n -Bestandtheile ohne Einschränkung durchlässig, so muss die Temperatur und müssen die Potentiale für alle Bestandtheile beiderseits dieselben sein. Nun ist, wie man sich leicht überzeugen kann, eine Masse aus n -Bestandtheilen nur $n + 1$ unabhängiger Variationen ihrer Natur und ihres Zustandes fähig. Daher kann, wenn die Flüssigkeit auf einer Seite des Diaphragmas ohne Aenderung bleibt, auch die auf der anderen Seite (im Allgemeinen) ihre Natur und ihren Zustand nicht ändern. Der Druck wird aber beiderseits nicht nothwendig der gleiche sein. Denn wenn auch der Druck eine Function der Temperatur und der n -Potentiale ist, so kann er doch eine mehrwerthige Function (oder eine von mehreren Functionen) dieser Veränderlichen sein. Sind aber die Drucke beiderseits verschieden, so wird die Flüssigkeit mit kleinerem Druck praktisch unstabil sein, in dem Sinne, in welchem dieser Ausdruck S. 94 gebraucht worden ist. Denn es ist

$$\varepsilon'' - t'' \gamma'' + p'' v'' - \mu_1'' m_1 - \mu_2'' m_2 \dots - \mu_n'' m_n'' = 0 \quad (81)$$

wie sich durch Integration aus (12) unter der Voraussetzung, dass Natur und Zustand der Masse ungeändert bleiben, ergibt. Daher ist wenn $p' < p''$, während $t' + t''$, $\mu_1' = \mu_1''$ etc.

$$[140] \quad \varepsilon'' - t' \gamma'' + p' v'' - \mu_1' m_1'' - \mu_2' m_2'' \dots - \mu_n' m_n'' < 0 \quad (82)$$

Diese Beziehung erweist die Instabilität der Flüssigkeit, auf welche die einfach gestrichelten Buchstaben sich beziehen. (Vgl. S. 94.)

Unabhängig von jeder Annahme in Betreff der Durchlässigkeit des Diaphragmas werden aber die folgenden Beziehungen Geltung in allen Fällen haben, wenn die beiden Massen als völlig gleichförmig in Natur und Zustand betrachtet werden können. Es soll der Buchstabe D mit den Veränderlichen, welche Natur, Zustand und Mengen der Flüssigkeiten darstellen, benutzt werden, um die Aenderungen in den Werthen dieser Grössen auszudrücken, welche in einer endlichen

oder unendlich kleinen Zeit thatsächlich eintreten. Dann wird, da die von beiden Massen empfangene Wärme nicht mehr als $t' D\eta' + t'' D\eta''$ betragen kann, und da der Zuwachs ihrer Energie gleich dem Unterschiede der Wärme, welche sie empfangen, und der Arbeit, welche sie thun, ist

$$D\varepsilon' + D\varepsilon'' \leq t' D\eta' + t'' D\eta'' - p' Dv' - p'' Dv'' \quad (83)$$

d. h. vermöge (12)

$$\mu_1' Dm_1' + \mu_1'' Dm_1'' + \mu_2' Dm_2' + \mu_2'' Dm_2'' + \dots \leq 0 \quad (84)$$

oder

$$(\mu_1'' - \mu_1') Dm_1'' + (\mu_2'' - \mu_2') Dm_2' + \dots \leq 0 \quad (85)$$

Es ist offenbar, dass das Zeichen $=$ nur in dem Grenzfall giltig ist, dass keine Bewegung stattfindet.

Definition und Eigenschaften der Fundamentalgleichungen.

Die bisher betrachtete Lösung des Gleichgewichtsproblems war von den Gleichungen abhängig gemacht worden, welche zwischen der Energie, Entropie, dem Volum und den Mengen der verschiedenen Bestandtheile für homogene Verbindungen der in der homogenen Masse anzutreffenden Bestandtheile bestehen. Die Natur solcher Gleichungen muss durch den Versuch bestimmt werden. Da aber nur Unterschiede der Energie und Entropie der Messung zugänglich sind, und thatsächlich nur sie eine physikalische Bedeutung haben, so sind die Werthe dieser Grössen insofern willkürlich, als wir für jeden einfachen Stoff unabhängig einen Zustand wählen können, für welchen wir ihre Entropie und Energie gleich Null setzen. Die Werthe der Energie und Entropie zusammengesetzter Stoffe werden alsdann bestimmt sein. Ihre Energie wird gleich der Summe der Arbeit und Wärme sein, welche aufgewendet wurden, um die Bestandtheile aus den Zuständen, in welchen ihre Energie gleich Null war, in Verbindung, und diese in den betrachteten Zustand zu bringen; und ihre Entropie wird der Werth des Integrals $\int \frac{dQ}{t}$ für irgend einen umkehrbaren Vorgang sein [141], durch welchen der Uebergang bewerkstelligt worden ist (wo dQ ein Element der dem so behandelten Stoffe zugeführten Wärme, und t die Temperatur des Stoffes, welcher die Wärme empfängt, darstellt). Bei der Bestimmung der Energie sowie der Entropie ist vorausgesetzt, dass alle Stoffe, welche benutzt worden sind, ausser denen, auf welche sich die Bestimmung bezieht, bei der Beendigung des Vorganges in ihren ursprünglichen Zustand zu-

rückversetzt worden sind, mit Ausnahme der Quellen der Arbeit und Wärme, welche nur als solche Quellen zu benutzen sind.

Wir wissen indessen a priori, dass wenn die Menge eines homogenen Stoffes, welcher n unabhängig veränderliche Bestandtheile enthält, ohne Aenderung seiner Natur und seines Zustandes sich ändert, dass alsdann die Grössen $\varepsilon, \eta, v, m_1, m_2, \dots, m_n$ in gleichem Verhältniss sich ändern werden; es ist daher ausreichend, wenn wir aus dem Versuch die Beziehung zwischen allen diesen Grössen ausser einer für einen gegebenen constanten Werth dieser einen ermitteln. Oder wir können sagen, dass wir dem Versuch die Beziehung zwischen den $n + 2$ Verhältnissen der $n + 3$ Grössen $\varepsilon, \eta, v, m_1, m_2, \dots, m_n$ zu entnehmen haben. Um eine Anschauung zu haben, können wir als solche Verhältnisse $\frac{\varepsilon}{v}, \frac{\eta}{v}, \frac{m_1}{v}, \frac{m_2}{v}, \dots, \frac{m_n}{v}$ wählen, d. h. die

einzelnen Dichten der Bestandtheile und die Verhältnisse $\frac{\varepsilon}{v}$ und $\frac{\eta}{v}$, welche die Dichte der Energie und der Entropie genannt werden können. Ist aber nur ein Bestandtheil vorhanden, so kann es bequemer sein, $\frac{\varepsilon}{m}, \frac{\eta}{m}, \frac{v}{m}$ als die drei Veränderlichen zu wählen.

In jedem Falle ist durch den Versuch nur die Form einer Function von $n + 1$ unabhängig Veränderlichen zu bestimmen.

Ist nun ε eine bekannte Function von $\eta, v, m_1, m_2, \dots, m_n$, da nach Gleichung (12)

$$d\varepsilon = t dv_1 - p dv + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_n dm_n \quad (86)$$

so sind $t, p, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$ Functionen derselben Variablen, welche aus der ursprünglichen Function durch Differentiation sich ableiten lassen, und können daher als bekannte Functionen betrachtet werden. Dies ergibt $n + 3$ bekannte unabhängige Beziehungen zwischen den $2n + 5$ Veränderlichen, nämlich $\varepsilon, \eta, v, m_1, m_2, \dots, m_n, t, p, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$. Diese sind alle, welche existiren, denn von all diesen Veränderlichen sind offenbar $n + 2$ unabhängig. Nun hängt von diesen Beziehungen eine grosse Classe von Eigenschaften der betrachteten Verbindung ab, — wir können allgemein sagen, alle ihre thermischen, mechanischen und chemischen Eigenschaften, insofern als die activen Tendenzen in Betracht kommen, und wo die Form der Masse keine Berücksichtigung beansprucht. Eine einzelne Gleichung, aus welcher alle diese Beziehungen [142] abgeleitet werden können, soll eine Fundamentalgleichung für den fraglichen Stoff genannt werden. Später werden wir eine allgemeinere Form der Fundamentalgleichung für feste Körper in Betracht ziehen, wo der Druck nicht mehr als

nach allen Richtungen gleich vorausgesetzt wird. Für Massen, welche nur einem isotropen Zwang unterworfen sind, ist indessen eine Gleichung zwischen ε , η , v , m_1 , m_2 , \dots , m_n eine Fundamentalgleichung. Aber es giebt andere Gleichungen, welche dieselbe Eigenschaft haben ¹⁾.

Es sei

$$\psi = \varepsilon - t\eta, \quad (87)$$

wir erhalten hieraus durch Differentiation und Vergleichung mit (86)

$$d\psi = -\eta dt - p dv + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_n dm_n \quad (88)$$

Wenn daher ψ als Function von t , v , m_1 , m_2 , \dots , m_n bekannt ist, können wir η , p , μ_1 , μ_2 , \dots , μ_n ausgedrückt durch dieselben Veränderlichen, bestimmen. Setzen wir alsdann für ψ in unsere ursprüngliche Gleichung seinen Werth aus Gleichung (87), so haben wir wiederum wie früher $n + 3$ unabhängige Beziehungen zwischen $2n + 5$ Veränderlichen.

$$\text{Es sei} \quad \chi = \varepsilon + pv \quad (89)$$

dann folgt durch (86)

$$d\chi = t d\eta + v dp + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_n dm_n \quad (90)$$

Ist somit χ als Function von η , p , m_1 , m_2 , \dots , m_n bekannt, so können wir t , v , μ_1 , μ_2 , \dots , μ_n ausgedrückt durch dieselben Veränderlichen, bestimmen. Durch Elimination von χ können wir wie früher $n + 3$ unabhängige Beziehungen zwischen den $2n + 5$ Veränderlichen erhalten.

$$\text{Es sei} \quad \zeta = \varepsilon - t\eta + pv \quad (91)$$

dann ist wegen (86)

$$d\zeta = -\eta dt + v dp + \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \dots + \mu_n dm_n \quad (92)$$

Ist daher ζ als Function von t , p , m_1 , m_2 , \dots , m_n gegeben, so können wir [143] η , v , μ_1 , μ_2 , \dots , μ_n als Functionen derselben Veränderlichen finden. Durch Elimination von ζ erhalten wir wieder $n + 3$ unab-

¹⁾ Hr. Massieu (C. R. 69, 858 und 1057. 1869) hat gezeigt, wie alle Eigenschaften einer Flüssigkeit, „welche in der Thermodynamik betrachtet werden“, abgeleitet werden können aus einer einzigen Function, welche er eine charakteristische Function der betrachteten Flüssigkeit nennt. In der erwähnten Abhandlung führt er zwei verschiedene Functionen dieser Art ein; nämlich eine Function der Temperatur und des Volums, welche er mit ψ bezeichnet, und deren Werth in unserer Bezeichnungsweise $\frac{-\varepsilon + t\eta}{t}$ oder $\frac{-\psi}{t}$ ist; und eine Function von Temperatur und Druck, welche er mit ψ' bezeichnet und deren Werth in unserer Schreibweise $\frac{-\varepsilon + t\eta - pv}{t}$ oder $\frac{-\zeta}{t}$ ist. In beiden Fällen betrachtet er eine constante Menge (ein Kilogramm) der Flüssigkeit, deren Zusammensetzung als unveränderlich angesehen wird.

hängige Beziehungen zwischen denselben $2n + 5$ Veränderlichen wie früher.

Integriren wir (86) unter der Voraussetzung, dass die Menge der Verbindung von Null bis zu einem endlichen Werth zunimmt, während ihre Natur und ihr Zustand unverändert bleibt, so erhalten wir

$$\varepsilon = t\eta - pv + \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 \dots + \mu_n m_n \tag{93}$$

und vermöge (87), (89) und (91)

$$\psi = -pv + \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \dots + \mu_n m_n \tag{94}$$

$$\chi = t\eta + \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \dots + \mu_n m_n \tag{95}$$

$$\zeta = \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \dots + \mu_n m_n \tag{96}$$

Die letzten drei Gleichungen können auch durch unmittelbare Integration von (88), (90) und (92) erhalten werden.

Differenziren wir (93) in der allgemeinsten Weise und vergleichen das Ergebniss mit (86), so erhalten wir

$$-v dp + \eta dt + m_1 d\mu_1 + m_2 d\mu_2 + \dots + m_n d\mu_n = 0 \tag{97}$$

oder

$$- dp + \frac{\eta}{v} dt + \frac{m_1}{v} d\mu_1 + \frac{m_2}{v} d\mu_2 + \dots + \frac{m_n}{v} d\mu_n = 0 \tag{98}$$

Es ist daher wieder eine Beziehung zwischen den $n + 2$ Grössen $t, p, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$, welche, wenn sie bekannt ist, uns alle Verhältnisse der $n + 2$ Grössen $\eta, v, m_1, m_2, \dots, m_n$ liefert. Mit (93) macht dies wieder $n + 3$ unabhängige Beziehungen zwischen den $2n + 5$ Veränderlichen.

Daher wird jede Gleichung zwischen den Grössen

$$\varepsilon, \eta, v, m_1, m_2, \dots, m_n \tag{99}$$

oder $\psi, t, v, m_1, m_2, \dots, m_n \tag{100}$

oder $\chi, \eta, p, m_1, m_2, \dots, m_n \tag{101}$

oder $\zeta, t, p, m_1, m_2, \dots, m_n \tag{102}$

oder $t, p, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n \tag{103}$

eine Fundamentalgleichung sein, und jede derselben ist vollkommen gleichwerthig jeder anderen¹⁾. Für jede beliebige homogene Masse,

¹⁾ Der Unterschied zwischen Gleichungen, welche fundamentale sind, und solchen, welche es nicht in dem hier benutzten Wortsinne sind, wird klar beim Vergleich einer Gleichung zwischen

$$\varepsilon, \eta, v, m_1, m_2, \dots, m_n$$

und zwischen

$$\varepsilon, t, v, m_1, m_2, \dots, m_n$$

Da nach (86)

$$t = \left(\frac{d\varepsilon}{d\eta} \right)_{v, m}$$

so kann die zweite Gleichung offenbar aus der ersten abgeleitet werden. Die erste

welche (im Allgemeinen) veränderlich in Bezug auf Zusammensetzung, Masse, thermodynamischen Zustand gesetzt wird und n unabhängig veränderliche Bestandtheile enthält, auf welche [144] sich die Indexzahlen beziehen (wobei der Fall, dass $n = 1$ und die Zusammensetzung des Körpers unveränderlich ist, nicht ausgeschlossen sein soll) besteht eine Relation zwischen jeder der in den obigen Gruppen bezeichneten Grössen, aus denen, wenn sie bekannt ist, mit Hülfe ausschliesslich allgemeiner Grundsätze und Beziehungen alle Beziehungen abgeleitet werden können, welche für eine derartige Masse zwischen den Grössen ε , ψ , χ , ζ , r_1 , v , m_1 , m_2 , \dots , m_n , t , p , μ_1 , μ_2 , \dots , μ_n bestehen. Es wird bemerkt werden, dass ausser den Gleichungen, welche ψ , χ und ζ definiren, noch eine endliche Gleichung, (93), vorhanden ist, welche zwischen diesen Grössen unabhängig von der Form der Fundamentalgleichungen besteht.

Andere Gruppen von Grössen können übrigens hinzugefügt werden, welche dieselbe Eigenschaft besitzen. Die Gruppen (100), (101), (102) sind wegen der wichtigen Eigenschaften der Grössen ψ , χ und ζ erwähnt, und weil die Gleichungen (88), (90), (92) wie (86) bequeme Definitionen der Potentiale gewähren, nämlich

$$\mu_1 = \left(\frac{d\varepsilon}{dm_1} \right)_{\eta, v, m} = \left(\frac{d\psi}{dm_1} \right)_{t, v, m} = \left(\frac{d\chi}{dm_1} \right)_{\eta, p, m} = \left(\frac{d\zeta}{dm_1} \right)_{t, p, m} \quad (104)$$

etc., wo die beigeschriebenen Buchstaben die Grössen angeben, welche bei der Differentiation constant bleiben, und der Kürze wegen m für alle Buchstaben m_1 , m_2 , \dots , m_n mit Ausnahme dessen, welcher im Nenner vorkommt, geschrieben ist. Es soll bemerkt werden, dass alle die Grössen in (103) unabhängig von der Menge der betrachteten Masse sind, und im Allgemeinen denselben Werth in aneinander grenzenden Massen, welche sich im Gleichgewicht befinden, aufweisen.

Ueber die Grössen ψ , χ und ζ .

Die Grösse ψ wurde für eine homogene Masse definirt durch die Gleichung

$$\psi = \varepsilon - tr_1. \quad (105)$$

Gleichung kann aber nicht aus der zweiten abgeleitet werden, denn eine Gleichung zwischen

$$\varepsilon, \left(\frac{d\varepsilon}{d\eta} \right)_{v, m}, v, m_1, m_2, \dots, m_n$$

ist äquivalent einer zwischen

$$\left(\frac{d\eta}{d\varepsilon} \right)_{v, m}, \varepsilon, v, m_1, m_2, \dots, m_n$$

welche offenbar nicht hinreicht, um den Werth von η als Function der anderen Veränderlichen zu bestimmen.

[145] Wir können diese Definition auf jedes beliebige materielle Gebilde ausdehnen, welches überall eine gleiche Temperatur besitzt.

Vergleichen wir zwei Zustände des Gebildes von gleicher Temperatur, so haben wir

$$\psi' - \psi'' = \varepsilon' - \varepsilon'' - t (r_1' - r_1'') \quad (106)$$

Nehmen wir an, dass das Gebilde aus dem ersten Zustande in den anderen ohne Aenderung der Temperatur und durch einen umkehrbaren Vorgang, bei welchem W die vom Gebilde gethane Arbeit und Q die empfangene Wärme ist, so haben wir

$$\varepsilon' - \varepsilon'' = W - Q \quad (107)$$

$$\text{und} \quad t (r_1'' - r_1') = Q \quad (108)$$

$$\text{Hieraus folgt} \quad \psi' - \psi'' = W \quad (109)$$

Für eine unendlich geringe Aenderung in dem Zustande des Systems, bei welcher die Temperatur constant bleibt, können wir schreiben

$$- d\psi = dW \quad (110)$$

Daher ist $-\psi$ die Kräftefunction des Systems für constante Temperatur, ebenso wie $-\varepsilon$ die Kräftefunction für constante Entropie ist. Das heisst, wenn wir ψ als Function der Temperatur und der Variablen ansehen, welche die Vertheilung des Stoffes im Raum bestimmen, so ist für jeden besonderen Werth der Temperatur $-\psi$ die entsprechende Kräftefunction, welche dem auf dieser bestimmten Temperatur erhaltenen Gebilde zukommt.

Hieraus können wir schliessen, dass wenn ein Gebilde eine überall gleiche Temperatur hat, die weiteren Bedingungen, welche für das Gleichgewicht nothwendig und ausreichend sind, durch

$$(\delta\psi)_t \geq 0 \quad (111)$$

ausgedrückt werden können¹⁾.

¹⁾ Diese allgemeine Gleichgewichtsbedingung hätte an Stelle von (2) in den Gleichgewichtsproblemen benutzt werden können, welche wir untersucht haben und anderen, welche wir noch untersuchen werden, und zwar mit offenbarem Vortheil betreffs der Kürze der Formeln, da die Einschränkung, welche durch das angefügte t in (111) ausgedrückt ist, für jeden Theil des Gebildes, besonders genommen, gültig ist und die Zahl der zu untersuchenden unabhängigen Variationen für den Zustand jenes Theils um eine vermindert. Der umständlichere Weg in dieser Abhandlung ist indessen, abgesehen von anderen Gründen, gewählt worden, um aus einer allgemeinen Bedingung alle einzelnen Bedingungen des Gleichgewichts abzuleiten, und um in dieser allgemeinen Bedingung solche Grössen zu haben, welche in möglichst allgemeinem Gebrauch und von möglichst einfacher Definition sind; ferner da der Leser in den gegebenen längeren Formeln in jedem Falle leicht die Form erkennen wird,

[146] Wenn es nicht möglich ist, das Gebilde von einem Zustand zum anderen durch einen umkehrbaren Prozess ohne Temperaturänderung zu bringen, so soll bemerkt werden, dass zur Gültigkeit von (107) — (109) nicht erforderlich ist, dass die Temperatur während des ganzen umkehrbaren Vorganges, auf den sich W und Q beziehen, constant bleiben soll, vorausgesetzt, dass die einzige benutzte Quelle von Wärme oder Kälte die Temperatur des Gebildes im Anfangs- oder Endzustand hat. Bei dem Vorgang kann ferner jeder andere Körper auf jede Weise benutzt werden, welche die Bedingung der Umkehrbarkeit nicht verletzt, wenn er am Ende des Vorganges auf seinen früheren Zustand zurückgeführt wird; auch hat die Einschränkung betreffs der gebrauchten Wärme keine Anwendung auf die Wärme, welche der Quelle, der sie entnommen wurde, wieder ersetzt wird.

Es mag von Interesse sein, unmittelbar die Gleichwerthigkeit der Bedingungen (111) und (2) zu zeigen, wenn sie auf ein Gebilde angewendet werden, dessen Temperatur in dem gegebenen Zustande überall gleichförmig ist.

Giebt es einige Variationen in dem Zustande dieses Systems, welche der Bedingung (2) nicht entsprechen, so gilt für diese Variationen

$$\delta \varepsilon < 0 \text{ und } \delta \eta = 0$$

Wenn die Temperatur des Systems in seinem veränderten Zustande nicht gleichförmig ist, so können wir offenbar seine Entropie vergrössern, ohne seine Energie zu ändern, wenn wir Wärme von wärmeren zu kälteren Theilen übergehen lassen. Und der Zustand grösster Entropie für die Energie $\varepsilon + \delta \varepsilon$ wird offenbar ein Zustand gleichförmiger Temperatur sein. Für diesen Zustand (als eine Variation des ursprünglichen Zustandes) gilt

$$\delta \varepsilon < 0 \text{ und } \delta \eta > 0$$

Da wir gleichzeitig die Energie und die Entropie durch Abkühlung des Systems vermindern können, so muss es einen Zustand gleichförmiger Temperatur geben, für welchen (als eine Variation des ursprünglichen Zustandes)

$$\delta \varepsilon < 0 \text{ und } \delta \eta = 0$$

welche sie bei Annahme von (111) als allgemeiner Bedingungsgleichung annehmen werden, was darauf hinauskommt, dass man die thermische Gleichgewichtsbedingung als erfüllt ansieht, und nur die übrigen Bedingungen aufsucht. So würden wir z. B. in dem auf S. 15 u. ff. behandelten Problem aus (111) durch (88) eine Bedingung erhalten, die völlig mit (15) übereinstimmt, ausgenommen, dass die Glieder $t \delta \eta'$, $t \delta \eta''$... etc. fehlen.

sein muss. Hieraus können wir schliessen, dass für Gebilde von ursprünglich gleichförmiger Temperatur die Bedingung (2) nicht geändert wird, wenn wir die Aenderungen auf solche beschränken, welche die Gleichförmigkeit der Temperatur nicht stören.

Beschränken wir also unsere Aufmerksamkeit auf Zustände gleichförmiger Temperatur, so haben wir durch Differentiation von (105)

$$\delta \varepsilon - t \delta \eta = \delta \psi + \eta \delta t \quad (112)$$

Nun giebt es offenbar durch Erwärmen oder Abkühlen hervorgebrachte Aenderungen des Gebildes, für welche

$$\delta \varepsilon - t \delta \eta = 0 \text{ und daher } \delta \psi + \eta \delta t = 0, \quad (113)$$

[147] wobei weder $\delta \eta$ noch δt den Werth Null haben. Diese Betrachtung genügt, um zu zeigen, dass die Bedingung (2) gleichwerthig ist mit

$$\delta \varepsilon - t \delta \eta \geq 0 \quad (114)$$

und dass die Bedingung (111) gleichwerthig ist mit

$$\delta \psi + \eta \delta t \geq 0 \quad (115)$$

und nach (112) sind die beiden letzten Bedingungen gleichwerthig.

In solchen Fällen, wie die S. 74 bis 98 betrachteten, wo die Form und Lage der Massen, aus denen das Gebilde besteht, unwesentlich ist, sind Gleichheit des Druckes und der Temperatur überall zum Gleichgewicht nothwendig, und die übrigen Bedingungen können, wenn diese befriedigt sind, bequem mittelst der Function ζ ausgedrückt werden, welche für eine homogene Masse auf S. 104 definiert worden ist, und welche wir hier für eine beliebige Masse von gleichförmiger Temperatur und gleichförmigem Druck durch dieselbe Gleichung definiren wollen

$$\zeta = \varepsilon - t\eta + pv \quad (116)$$

Für eine solche Masse ist die Bedingung des (inneren) Gleichgewichts

$$(\delta \zeta)_{,p} \geq 0 \quad (117)$$

Dass diese Bedingung mit (2) gleichwerthig ist, geht leicht aus Betrachtungen von ähnlicher Art hervor, wie sie in Bezug auf (111) dargelegt worden sind.

Damit ist es nothwendig für das Gleichgewicht zweier angrenzender Massen von gleicher Zusammensetzung, dass die für gleiche Mengen bestimmten Werthe von ζ gleich sein müssen. Oder, wenn eine von drei angrenzenden Massen aus den beiden anderen gebildet werden kann, so ist es nothwendig für das Gleichgewicht, dass der Werth von ζ für irgend eine Menge der ersten Masse gleich der Summe der Werth von ζ für solche Mengen der beiden anderen Massen

ist, als zusammen in der ersten enthalten sind. So ist es für das Gleichgewicht einer Lösung aus a Theilen Wasser und b Theilen Salz, in Berührung mit Wasserdampf und Salzkrystallen nothwendig, dass der Werth von ζ für die Menge $a + b$ der Lösung gleich sein muss der Summe der Werthe von ζ für a Theile Dampf und b Theile Salz. Aehnliche Sätze gelten in verwickelteren Fällen. Der Leser wird die entsprechenden Bedingungen aus den besonderen Gleichgewichtsbedingungen, wie sie auf S. 88 gegeben sind, ableiten.

In ähnlicher Weise können wir die Definition von χ auf jede Masse oder Verbindung von Massen ausdehnen, wo überall gleicher Druck herrscht, indem wir ε für die Energie und v für das Volum des Ganzen setzen wie früher und schreiben

$$\chi = \varepsilon + pv \quad (118)$$

[148] Bezeichnen wir mit Q die von der verbundenen Masse aus äusseren Quellen und bei constant bleibendem Druck aufgenommene Wärme und unterscheiden wir den Anfangs- und Endzustand durch Accente, so haben wir

$$\chi'' - \chi' = \varepsilon'' - \varepsilon' + p(v'' - v') = Q \quad (119)$$

Die Function kann somit die Wärmefunction für constanten Druck genannt werden (ebenso wie die Energie die Wärmefunction für constantes Volum genannt werden kann), indem die Verminderung der Function in allen Fällen, wo der Druck sich nicht geändert hat, die vom Gebilde ausgegebene Wärme darstellt. In allen Fällen chemischer Vorgänge, bei welchen keine Wärme austreten gelassen wird, bleibt der Werth von χ unverändert.

Potentiale.

Bei der Definition der Potentiale μ_1, μ_2 , etc. wurde die Energie einer homogenen Masse als eine Function ihrer Entropie, ihres Volums und der Mengen der verschiedenen Stoffe, welche sie zusammensetzen, angesehen. Alsdann wurde das Potential eines dieser Stoffe defnirt als der Differentialquotient der Energie nach der Variabeln, welche die Menge dieses Stoffes darstellt. Da nun die Art, wie man eine gegebene Masse als aus verschiedenen Stoffen zusammengesetzt ansieht, einigermassen willkürlich ist, so dass die Energie als eine Function verschiedener Gruppen von Veränderlichen, welche die Mengen von Bestandtheilen darstellen, angesehen werden kann, könnte es scheinen, dass die obige Definition den Werth des Potentials eines Stoffes in der gegebenen Masse nicht eher feststellt, bevor wir die Weise

festgestellt haben, in welcher die Zusammensetzung der Masse anzusehen ist. Haben wir beispielsweise eine Lösung, die durch Auflösen eines Krystallisationswasser enthaltenden Salzes in Wasser hergestellt ist, so können wir die Flüssigkeit als aus m_s Gewichtseinheiten Hydrat und m_w Wasser, oder aus m_s wasserfreiem Salz und m_w Gewichtseinheiten Wasser bestehend ansehen. Man bemerkt, dass die Werthe von m_s und m_s nicht dieselben sind, und ebensowenig die von m_w und m_w , und daher könnte es scheinen, als das Potential des Wassers in der gegebenen Flüssigkeit, wenn sie als aus Wasser und Hydrat bestehend angesehen wird, nämlich

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dm_w}\right)_{\eta, v, m_s}$$

verschieden sei von dem Potential des Wassers in derselben Flüssigkeit, wenn sie als aus Wasser und Anhydrid bestehend angesehen wird, nämlich

$$\left(\frac{d\varepsilon}{dm_w}\right)_{\eta, v, m_s}$$

[149] Indessen ist der Werth beider Ausdrücke derselbe, weil wir, wenn auch m_w und m_w nicht gleich sind, offenbar dm_w gleich dm_w setzen dürfen, und dann werden die Zähler in beiden Brüchen auch gleich sein, da sie die Zunahme der Energie bei Zusatz der Menge dm_w oder dm_w Wasser ohne Aenderung der Entropie und des Volums der Flüssigkeit darstellen. Genau dieselbe Ueberlegung lässt sich in jedem anderen Falle anwenden.

In der That können wir eine Definition des Potentials aufstellen, welche keinerlei Wahl einer bestimmten Gruppe von Stoffen als Bestandtheile der betrachteten homogenen Masse voraussetzt.

Definition. — Nehmen wir an, dass zu einer homogenen Masse eine unendlich kleine Masse eines Stoffes gesetzt wird, wobei die Masse homogen und ihre Entropie und Volum ungeändert bleiben, so ist das Verhältniss der Zunahme der Energie zu der Menge des zugefügten Stoffes das Potential dieses Stoffes für die betrachtete Masse. (Für die Zwecke dieser Definition kann jedes chemische Element oder jede Verbindung von Elementen in gegebenem Verhältniss als Stoff angesehen werden, gleichgültig ob derselbe für sich als homogener Körper existiren kann oder nicht.)

In die obige Definition können wir offenbar für Entropie, Volum und Energie ebenso gut setzen: Temperatur, Volum und die Function ψ , oder Entropie, Druck und die Function χ , oder Temperatur, Druck und die Function ζ . (Vgl. Gleichung (104).)

In derselben homogenen Masse können wir daher die Pot für eine unbestimmte Anzahl von Stoffen unterscheiden, von jedes einen vollkommen bestimmten Werth hat.

Zwischen den Potentialen der verschiedenen Stoffe in der homogenen Masse werden dieselben Gleichungen bestehen, wie zw. den Einheiten dieser Stoffe. Das heisst, wenn die Stoffe S_a, S_k, S_l , etc. Bestandtheile einer gegebenen homogenen Masse und zwischen ihnen die Beziehung besteht

$$\alpha \mathcal{E}_a + \beta \mathcal{E}_b + \text{etc.} = \kappa \mathcal{E}_k + \lambda \mathcal{E}_l \text{ etc.} \quad (1)$$

wo $\mathcal{E}_a, \mathcal{E}_b$, etc. $\mathcal{E}_k, \mathcal{E}_l$ etc. die Einheiten der verschiedenen Stoff stellen, während α, β etc., κ, λ etc. Zahlen sind, dann gilt, μ_a, μ_b , etc. μ_k, μ_l , etc. die Potentiale dieser Stoffe in der homo Masse sind,

$$\alpha \mu_a + \beta \mu_b + \text{etc.} = \kappa \mu_k + \lambda \mu_l + \text{etc.} \quad (2)$$

Um dies zu zeigen, nehmen wir die betrachtete Masse sehr gro Dann bedeutet die linke Seite von (121) die Zunahme der E der Masse durch die Zufügung des Stoffes, welcher durch die Seite von (120) dargestellt wird, und die rechte Seite von (12 deutet die [150] Zunahme der Energie derselben Masse durch Zusatz der durch die rechte Seite von (120) dargestellten Masse bei Entropie und Volum in beiden Fällen unverändert bleiben somit die beiden Seiten von (120) denselben Stoff nach Art Menge darstellen, so müssen die beiden Seiten von (121) gleich

Indessen muss beachtet werden, dass die Gleichung (121) Gleichwerthigkeit des bezeichneten Stoffes in der betracht Masse darstellen soll und nicht bloss chemische Gleichheit; mit anderen Worten vorausgesetzt, dass keine passiven Widers in der betrachteten Masse vorhanden sind, welche die auf der Seite der Gleichung (120) bezeichneten Stoffe verhindert, in di der anderen Seite bezeichneten überzugehen. Wir können bei weise für ein Gemenge von Wasserdampf, freien Wasserstoff Sauerstoff (bei gewöhnlicher Temperatur) nicht schreiben

$$9 \mathcal{E}_{Aq} = 1 \mathcal{E}_H + 8 \mathcal{E}_O$$

sondern Wasser muss als ein unabhängiger Stoff behandelt we und zwischen dem Potential für Wasser und denen für Sauer und Wasserstoff besteht kein nöthwendiger Zusammenhang.

Der Leser wird bemerken, dass die durch (43) und (51) a drückten Beziehungen (welche wesentlich Beziehungen zwischen Potentialen wirklicher Bestandtheile einer im Gleichgewicht be lichen Masse darstellen) einfach diejenigen sind, welche nach

nothwendig zwischen denselben Potentialen in einer homogenen Masse, welche alle die Stoffe enthält, auf die sich die Potentiale beziehen, bestehen müssen.

Im Falle eines Körpers von unveränderlicher Zusammensetzung ist das Potential für den einzigen Bestandtheil gleich dem Werth von ζ für die Mengeneinheit des Körpers, wie aus der Gleichung

$$\zeta = \mu m \quad (122)$$

hervorgeht, auf welche sich (96) in diesem Falle reducirt. Wenn daher $n = 1$ ist, so kann die Fundamentalgleichung zwischen den Grössen der Gruppe (102) (Vgl. S. 105) und die zwischen den Grössen der Gruppe (103) jede von der anderen durch einfache Substitution abgeleitet werden. Sonst kann, mit dieser einen Ausnahme, keine Gleichung zwischen den Grössen einer der Gruppen (99) bis (103) aus einer Gleichung zwischen denen einer anderen Gruppe ohne Differentiation abgeleitet werden.

Ebenso wird im Falle eines Körpers von veränderlicher Zusammensetzung, wenn die Mengen aller Bestandtheile ausser einem verschwinden, das Potential für die Mengeneinheit des Körpers gleich dem Werthe von ζ . Wir können dies für eine gegebene Zusammensetzung des Stoffes eintreten lassen, wenn wir [151] als einen Bestandtheil, den Stoff, aus welchem der Körper selbst besteht, wählen, so dass der Werth von ζ für die Mengeneinheit eines Körpers überall als ein Potential angesehen werden kann. Daher können die Beziehungen zwischen den Werthen von ζ für sich berührende Körper auf S. 109 als Beziehungen zwischen Potentialen angesehen werden.

Die beiden folgenden Sätze liefern Definitionen für das Potential, welche gelegentlich bequem sein können.

Das Potential eines Stoffes in einer homogenen Masse ist gleich der Menge mechanischer Arbeit, welche erforderlich ist, um die Einheit des Stoffes durch einen umkehrbaren Vorgang von einem Zustande, wo seine Energie und Entropie beide gleich Null sind, in Verbindung mit der homogenen Masse zu bringen, welche am Schlusse des Vorganges ihr ursprüngliches Volum haben muss, und welche so gross angenommen wird, dass er an keiner Stelle eine merkliche Aenderung erleidet. Alle anderen für den Vorgang benutzten Körper müssen zum Schluss desselben in ihren ursprünglichen Zustand zurückversetzt sein, ausgenommen die, welche die Arbeit geliefert haben, und von denen vorausgesetzt wird, dass sie nur hierzu benutzt worden sind. Denn es wird in einem umkehrbaren Vorgang, in welchem die Entropie der anderen Körper nicht geändert worden ist, auch die

Entropie der Masse und des Stoffes zusammengenommen keine Aenderung erfahren. Nun ist die ursprüngliche Entropie des Stoffes Null; daher ist die Entropie der Masse nicht durch die Zufügung des Stoffes geändert. Ferner wird die verbrauchte Arbeit gleich der Zunahme der Energie der Masse und des Stoffes zusammengenommen, und daher wird sie, da die ursprüngliche Energie des Stoffes Null ist, der Energiezunahme der Masse infolge der Hinzufügung des Stoffes gleich sein, was nach der Definition auf S. 111 gleich dem fraglichen Potential ist.

Das Potential eines Stoffes in einer homogenen Masse ist gleich der Arbeit, welche erforderlich ist, um die Einheit des Stoffes durch einen umkehrbaren Vorgang aus einem Zustande, in welchem $\psi = 0$ und die Temperatur dieselbe, wie die der gegebenen Masse ist, in Verbindung mit dieser Masse zu bringen, welche am Schlusse des Vorganges dieselbe Temperatur und dasselbe Volum haben muss, und welche so gross angenommen wird, dass sie nirgend eine merkliche Aenderung erfährt. Eine Quelle von Wärme oder Kälte von der Temperatur der gegebenen Masse ist gestattet; und hiervon abgesehen dürfen andere Körper nur unter denselben Bedingungen, wie zuvor, benutzt werden. Dies kann durch die Anwendung der Gleichung (109) auf die Masse und den Stoff zusammengenommen bewiesen werden.

Der letzte Satz gestattet uns leicht zu erkennen, wie der Werth des Potentials durch die willkürlichen Constanten beeinflusst wird, die in der Definition der Energie und der Entropie jedes elementaren Stoffes enthalten sind. Denn wir können annehmen, dass der Stoff von dem Zustande, in welchem $\psi = 0$ und die Temperatur dieselbe, wie die der gegebenen [152] Masse ist, zuerst zu einem bestimmten Zustande bei gleicher Temperatur und dann in Verbindung mit der gegebenen Masse gebracht wird. Im ersten Theil des Vorganges ist die verbrauchte Arbeit offenbar durch den Werth von ψ für die Einheit des Stoffes in dem bestimmten Zustande dargestellt. Dieser Werth sei ψ' , μ sei das fragliche Potential und W die Arbeit zur Ueberführung der Einheit des Stoffes aus dem bestimmten Zustande in Verbindung mit der gegebenen Masse, wie oben gesagt; dann ist

$$\mu = \psi' + W \quad (123)$$

Da nun der Zustand des Stoffes, für welchen $\varepsilon = 0$ und $\eta = 0$ gesetzt wird, willkürlich ist, so können wir gleichzeitig die Energie der Einheit des Stoffes in allen möglichen Zuständen um eine Constante C vergrössern, und ebenso die Entropie in allen möglichen Zuständen um eine andere Constante K . Der Werth von ψ oder $\varepsilon - t\eta$ wird dann für jeden Zustand um $C - tK$ vergrössert, wo t die Temperatur

des Zustandes ist. Wenden wir dies auf ψ' in (123) an und beachten, dass das letzte Glied dieser Gleichung von dem Werthe dieser Constanten unabhängig ist, so sehen wir, dass das Potential um dieselbe Grösse $C - tK$ vergrössert wird, wo t die Temperatur der Masse ist, in welcher das Potential bestimmt werden soll.

Ueber coexistente Phasen der Materie.

Bei der Betrachtung der verschiedenen homogenen Körper, welche aus einer Gruppe von Bestandtheilen gebildet werden können, wird es bequem sein, einen Ausdruck zu haben, welcher sich ausschliesslich auf die Zusammensetzung und den thermodynamischen Zustand eines solchen Körpers ohne Rücksicht auf seine Menge und Form bezieht. Wir wollen solche Körper, insofern sie in Zustand und Zusammensetzung verschieden sind, verschiedene Phasen des betrachteten Stoffes nennen, indem wir alle Körper, welche von einander nur hinsichtlich der Menge und Form verschieden sind, als verschiedene Fälle derselben Phase ansehen. Phasen, welche zusammen mit planer Trennungsfläche bestehen können und deren Gleichgewicht nicht von passiven Widerständen bedingt wird, wollen wir *coexistent* nennen.

Hat ein homogener Körper n unabhängig veränderliche Bestandtheile, so ist die Phase dieses Körpers offenbar $n + 1$ unabhängiger Variationen fähig. Ein System von r coexistirenden Phasen, von denen jede n unabhängig veränderliche Bestandtheile hat, ist $n + 2 - r$ Variationen der Phase fähig. Denn Temperatur, Druck und die Potentiale der wirklichen Bestandtheile haben in den verschiedenen Phasen gleiche Werthe, und die Variationen dieser Grössen sind vermöge (97) so vielen Bedingungen unterworfen, als Phasen vorhanden sind. Daher wird die Zahl der unabhängigen Variationen der Werthe dieser Grössen, d. h. die Zahl der unabhängigen Variationen der Phase des Gebildes gleich $n + 2 - r$ sein.

[153] Wenn auch die r betrachteten Körper nicht dieselben unabhängig veränderlichen Bestandtheile haben, so wird dennoch, wenn wir wieder mit n die Anzahl der unabhängig veränderlichen Bestandtheile der r Körper, als Ganzes genommen bezeichnen, die Zahl der unabhängigen Variationen der Phase, deren das Gebilde fähig ist, $n + 2 - r$ sein. In diesem Falle wird es nöthig sein, die Potentiale für mehr als n Bestandtheile in Betracht zu ziehen. Sei die Zahl dieser Potentiale $n + h$. Gemäss (97) haben wir, wie früher, r Beziehungen zwischen den Variationen der Temperatur, des Druckes

und dieser $n + h$ Potentiale, und wir haben ferner nach (43) und (51) h Beziehungen zwischen diesen Potentialen von derselben Form, welche zwischen den Einheiten der verschiedenen zusammengesetzten Stoffe bestehen.

Daher ist, wenn $r = n + 2$, keine Variation der (coexistent bleibenden) Phasen möglich. Es scheint nicht wahrscheinlich, dass r jemals grösser sein kann, als $n + 2$. Ein Beispiel von $n = 1$ und $r = 5$ ist die Coexistenz von fester, flüssiger und gasförmiger Gestalt eines Stoffes von unveränderlicher Zusammensetzung. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass im Falle des Schwefels oder einiger anderer einfacher Stoffe mehr als eine Triade coexistenter Phasen vorhanden ist, aber es ist völlig unwahrscheinlich, dass es vier coexistente Phasen eines einfachen Stoffes giebt. Ein Beispiel von $n = 2$ und $r = 4$ ist die Lösung eines Salzes in Wasser in Berührung mit Dampf und zwei Arten von Krystallen des Salzes.

$n + 1$ coexistente Phasen betreffend.

Wir wollen nun die Differentialgleichung suchen, welche die Beziehung zwischen den Variationen von Druck und Temperatur in einem System von $n + 1$ coexistirenden Phasen darstellt (wo n wie früher die Zahl der unabhängig veränderlichen Bestandtheile des gesammten Gebildes darstellt).

In diesem Falle haben wir $n + 1$ Gleichungen von der allgemeinen Form (97) (eine für jede coexistirende Phase), wobei wir die zu verschiedenen Phasen gehörigen Grössen $\eta, v, m_1, m_2 \dots m_n$ durch Accente unterscheiden können. Nun haben aber t und p überall gleiche Werthe, und dasselbe gilt für μ_1, μ_2 etc., insofern sie in den verschiedenen Gleichungen vorkommen. Ist die Gesamtzahl dieser Potentiale $n + h$, so werden h unabhängige Beziehungen zwischen ihnen bestehen, entsprechend den h unabhängigen Beziehungen der Einheiten der Bestandtheile, auf welche die Potentiale sich beziehen, mit deren Hilfe wir die Variationen von h Potentialen aus den Gleichungen von der Form (97), in denen sie vorkommen, eliminiren können.

[154] Nun sei eine dieser Gleichungen

$$v' dp = r' dt + m_a' d\mu_a + m_b' d\mu_b + \text{etc.} \quad (124)$$

und durch die angegebene Elimination gehe sie über in

$$v' dp = r' dt + A_1' d\mu_1 + A_2' d\mu_2 \dots + A_n' d\mu_n. \quad (125)$$

Es ist zu bemerken, dass beispielsweise μ_a in (124) das Potential für den Stoff S_a in der Masse bedeutet, welche identisch oder nicht identisch sein kann mit einem der Stoffe S_1, S_2 etc., auf welche sich die

Potentiale in (125) beziehen. Da nun die Gleichungen zwischen den Potentialen, mittelst deren die Elimination ausgeführt wird, denen ähnlich sind, welche zwischen den Einheiten der entsprechenden Stoffe bestehen (siehe die Gleichungen (38), (43) und (51)), so müssen wir, wenn wir diese Einheiten mit $\mathfrak{S}_a, \mathfrak{S}_b$ etc., $\mathfrak{S}_1, \mathfrak{S}_2$ etc. bezeichnen, auch haben

$$m_a' \mathfrak{S}_a + m_b' \mathfrak{S}_b + \text{etc.} = A_1' \mathfrak{S}_1 + A_2' \mathfrak{S}_2 \dots + A_n' \mathfrak{S}_n \quad (126)$$

Die linke Seite dieser Gleichung stellt aber nach Art und Menge die Stoffe in dem Körper dar, auf welchen sich die Gleichungen (124) und (125) beziehen. Da dasselbe für die andere Seite gelten muss, so können wir denselben Körper als bestehend aus den Mengen A_1' des Stoffes S_1 , plus der Menge A_2' des Stoffes S_2 etc. betrachten. Wir wollen demgemäss, entsprechend unserem allgemeinen Gebrauch $m_1', m_2', \text{etc.}$ für $A_1' A_2' \text{etc.}$ in (125) schreiben, und erhalten dadurch

$$v' dp = \eta' dt + m_1' du_1 + m_2' du_2 + \dots + m_n' du_n \quad (127)$$

Wir müssen uns aber erinnern, dass die Bestandtheile, auf welche sich $m_1', m_2' \text{etc.}$ in dieser Gleichung beziehen, nicht nothwendig unabhängig Veränderliche sind, wie es die Bestandtheile sind, auf welche sich die ähnlichen Grössen in (97) und (124) beziehen. Der Rest von $n + 1$ Gleichungen kann auf eine ähnliche Form reducirt werden, nämlich

$$v'' dp = \eta'' dt + m_1'' du_1 + m_2'' du_2 + \dots + m_n'' du_n \quad (128)$$

etc.

Durch Elimination von $du_1, du_2, \dots du_n$ aus diesen Gleichungen erhalten wir

$$\begin{vmatrix} v' & m_1' & m_2' & \dots & m_n' \\ v'' & m_1'' & m_2'' & \dots & m_n'' \\ v''' & m_1''' & m_2''' & \dots & m_n''' \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \end{vmatrix} dp = \begin{vmatrix} \eta' & m_1' & m_2' & \dots & m_n' \\ \eta'' & m_1'' & m_2'' & \dots & m_n'' \\ \eta''' & m_1''' & m_2''' & \dots & m_n''' \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \dots & \vdots \end{vmatrix} dt \quad (129)$$

In dieser Gleichung können wir $v', v'' \text{etc.}$ der Einheit gleichsetzen. Dann werden $m_1', m_2', m_1'' \text{etc.}$ die einzelnen Dichten der Bestandtheile in den verschiedenen Phasen bedeuten, und ebenso $\eta', \eta'' \text{etc.}$ die Dichten der Entropie.

[155] Wenn $n = 1$, so ist

$$(m'' v' - m' v'') dp = (m'' \eta' - m' \eta'') dt \quad (130)$$

oder, wenn wir $m' = 1$ und $m'' = 1$ setzen, so haben wir die bekannte Formel

$$\frac{dp}{dt} = \frac{\eta' - \eta''}{v' - v''} = \frac{Q}{t(v'' - v')} \quad (131)$$

118 Fälle, in denen die Zahl der coexistenten Phasen kleiner als $n + 1$ ist.

wo Q die von der Einheit des Stoffes beim Uebergange aus dem einen Zustande in den andern aufgenommene Wärme bezeichnet, wenn Temperatur und Druck unverändert bleiben.

Fälle in denen die Zahl der coexistenten Phasen kleiner als $n + 1$ ist.

Wenn $n > 1$ ist und gleichzeitig die Mengen aller Bestandtheile $S_1, S_2, \dots S_n$ in zwei coexistenten Phasen proportional sind, so reichen die beiden Gleichungen von der Gestalt (127) und (128) für diese beiden Phasen aus, um alle Variationen der Potentiale zu eliminiren. In der That ist die Bedingung der Coexistenz der beiden Phasen zusammen mit der Bedingung der Gleichheit der $n - 1$ Verhältnisse zwischen $m_1', m_2', \dots m_n'$ und zwischen $m_1'', m_2'', \dots m_n''$ ausreichend, um p als Function von t zu bestimmen, falls die Fundamentalgleichung für jede der Phasen bekannt ist. Die Differentialgleichung kann in diesem Falle in der Gestalt (130) dargestellt werden, wobei m' und m'' entweder die Mengen der Bestandtheile oder die Gesammtmengen der Körper, auf welche sie sich beziehen, darstellen. Gleichung (131) wird auch in diesem Falle Geltung haben, wenn die Gesammtmenge jeder der Körper gleich Eins gesetzt wird. Nur ist dieser Fall vom vorigen insofern verschieden, als der Stoff, welcher die Wärmemenge Q beim Uebergange aus einem Zustande in den anderen absorhirt, und auf welchen sich die anderen Buchstaben der Formel beziehen, bei verschiedenen Temperaturen und Drucken zwar an Menge, aber im Allgemeinen nicht an Beschaffenheit gleich bleibt. Doch wird häufig der Fall eintreten, dass eine der Phasen nothwendig unverändert in seiner Zusammensetzung bleibt, insbesondere, wenn er ein krystallisirter Körper ist, und in diesem Falle wird der Stoff, auf welchen die Buchstaben in (131) sich beziehen, nicht mit Temperatur und Druck sich ändern.

Wenn $n = 2$ ist, so sind bei constanter Temperatur zwei coexistente Phasen einer einzigen Variation der Phase fähig. Da aber (130) in diesem Falle Geltung haben wird, wenn $m_1' : m_2' = m_1'' : m_2''$, so folgt, dass bei constanter Temperatur der Druck im Allgemeinen ein Maximum oder Minimum ist, wenn die Zusammensetzung beider Phasen die gleiche ist. In gleicher Weise ist die Temperatur der zwei coexistirenden Phasen für einen gegebenen Druck ein Maximum oder ein Minimum, wenn die Zusammensetzung beider Phasen die gleiche ist. Daher trennt die Reihe der zusammengehörigen Werthe von t und p , für welche die Zusammensetzung der coexistirenden Phasen [156] dieselbe ist, diejenigen zusammengehörigen Werthe von t und

p , für welche keine coexistenten Phasen möglich sind, von denen, bei welchen zwei Paare coexistenter Phasen vorhanden sind. Dies kann angewendet werden auf eine Flüssigkeit, welche zwei unabhängig veränderliche Bestandtheile besitzt und in Berührung mit dem Dampf, den sie entwickelt, oder mit einem festen Körper, der sich in ihr bilden kann, steht.

Ist $n = 3$, so haben wir für drei coexistirende Phasen drei Gleichungen von der Form (127) aus denen wir die folgende erhalten können

$$\begin{vmatrix} v' & m_1' & m_2' \\ v'' & m_1'' & m_2'' \\ v''' & m_1''' & m_2''' \end{vmatrix} dp = \begin{vmatrix} \eta' & m_1' & m_2' \\ \eta'' & m_1'' & m_2'' \\ \eta''' & m_1''' & m_2''' \end{vmatrix} dt + \begin{vmatrix} m_1' & m_2' & m_3' \\ m_1'' & m_2'' & m_3'' \\ m_1''' & m_2''' & m_3''' \end{vmatrix} d\mu_3 \quad (132)$$

Nun wird der Werth der letzten Determinante Null sein, wenn die Zusammensetzung einer der drei Phasen derart ist, dass sie durch Verbindungen aus den beiden anderen gebildet werden kann. Daher wird der Druck bei drei coexistirenden Phasen im Allgemeinen für constante Temperatur ein Maximum oder Minimum sein, und ebenso für constanten Druck die Temperatur ein Maximum oder Minimum, wenn die obige Bedingung bezüglich der Zusammensetzung der coexistirenden Phasen erfüllt ist. Die Reihe zusammengehöriger Werthe von t und p , für welche die Bedingung erfüllt ist, trennt die zusammengehörigen Werthe von t und p , für welche drei coexistirende Phasen nicht möglich sind, von denen, für welche es zwei Triaden coexistirender Phasen giebt. Diese Sätze können auf höhere Werthe von n ausgedehnt, und durch die Siedetemperaturen und Drucke gesättigter Lösungen von $n - 2$ verschiedenen festen Körpern in Lösungsmitteln aus zwei unabhängig veränderlichen Bestandtheilen erläutert werden.

Innere Stabilität homogener Flüssigkeiten angezeigt durch Fundamentalgleichungen.

Wir wollen nunmehr die Stabilität einer Flüssigkeit untersuchen, welche in eine starre, nichtleitende und für die Bestandtheile der Flüssigkeit undurchlässige Hülle eingeschlossen ist. Die Flüssigkeit sei ursprünglich homogen in dem bisher benutzten Wortsinne, d. h. in jeder Beziehung gleichförmig in ihrer ganzen Ausdehnung. Seien $S_1, S_2 \dots S_n$ die letzten Bestandtheile der Flüssigkeit; wir können dann jeden Stoff, der sich aus der Flüssigkeit bilden kann als aus $S_1, S_2 \dots S_n$ zusammengesetzt, und zwar nur in einer Weise zusammen-

gesetzt ansehen. Seien m_1, m_2, \dots, m_n die Mengen dieser Stoffe in einem derartigen Körper, und seien ε, η, v seine Energie, Entropie und sein Volum. Die Fundamentalgleichung für Verbindungen aus S_1, S_2, \dots, S_n giebt uns, wenn sie vollständig defnirt ist, alle möglichen Gruppen von gleichzeitigen Werthen dieser Veränderlichen für homogene Körper.

[157] Ist es nun möglich, den Constanten $T, P, M_1, M_2, \dots, M_n$ solche Werthe zu ertheilen, dass der Werth des Ausdruckes

$$\varepsilon - T\eta + Pv - M_1 m_1 - M_2 m_2 - \dots - M_n m_n \quad (133)$$

für die gegebene Flüssigkeit gleich Null wird, während er für jede andere Phase derselben Bestandtheile, d. h. für jeden homogenen Körper¹⁾, der nicht in Natur und Zustand mit der gegebenen Flüssigkeit identisch ist (aber völlig aus S_1, S_2, \dots, S_n besteht) einen positiven Werth annimmt, dann wird der Zustand der gegebenen Flüssigkeit stabil sein.

Denn wenn bei irgend einem anderen Zustande der gegebenen Masse, ob homogen oder nicht, der Werth von (133) nicht für einen homogenen Theil der Masse negativ ist, so kann er für die ganze Masse auch nicht negativ sein; und wenn der Werth nicht gleich Null für irgend einen homogenen Theil sein kann, dessen Phase mit der der Masse im gegebenen Zustande nicht identisch ist, so kann der Werth für die ganze Masse auch nicht gleich Null sein, angenommen die ganze Masse ist in dem gegebenen Zustande. Daher ist in dem angenommenen Falle der Werth dieses Ausdruckes für jeden anderen Zustand als den gegebenen positiv. (Dass dieser Schluss nicht durch die Thatsache erschüttert werden kann, dass es nicht vollkommen richtig ist, eine zusammengesetzte Masse als aus homogenen Theilen zusammengesetzt zu betrachten, welche dieselben Eigenschaften in Bezug auf Energie, Entropie etc. besitzen, als wenn sie Theile von grösseren homogenen Massen wären, geht leicht aus Ueberlegungen ähnlich den S. 92—94 angestellten hervor.) Wenn daher der Werth des Ausdruckes (133) für die betrachtete Masse kleiner ist, falls sie sich in dem gegebenen Zustande befindet, als für jeden anderen, so muss die Energie der Masse in dem gegebenen Zustande kleiner sein, als in jedem anderen Zustande von gleicher Entropie und gleichem Volum. Der gegebene Zustand ist somit ein stabiler. (Siehe S. 68.)

¹⁾ Ein Vacuum ist während dieser ganzen Untersuchung als ein Grenzfall eines sehr verdünnten Körpers anzusehen. Wir können so die Nothwendigkeit vermeiden, in Sätzen dieser Art das Vacuum besonders zu erwähnen.

Ist es weiter möglich, den Constanten in (133) solche Werthe zu ertheilen, dass der Werth des Ausdruckes für die gegebene flüssige Masse gleich Null wird, und für keine andere Phase derselben Bestandtheile negative Werthe annimmt, so wird der gegebene Zustand offenbar nicht unstabil sein (siehe S. 68). Er wird stabil sein, ausser wenn der gegebene Stoff in dem gegebenen Volum und mit der gegebenen Entropie aus homogenen Theilen bestehen kann, welchen allen der Werth Null des Ausdruckes (133) zukommt, welche alle aber mit der Masse in ihrem gegebenen Zustande in der Phase identisch sind. (Eine aus solchen Theilen bestehende Masse würde im Gleichgewicht sein, wie wir dies schon S. 94 u. 95 gesehen haben.) In diesem Falle müssen wir, wenn wir die mit den Flächen, welche die [158] homogenen Theile trennen, verknüpften Grössen ausser Acht lassen, den gegebenen Zustand als einen des neutralen Gleichgewichts ansehen. In Beziehung auf diese homogenen Theile, welche wir offenbar alle als verschiedene Phasen ansehen können, müssen die folgenden Bedingungen erfüllt sein (die Striche unterscheiden die auf die verschiedenen Theile bezüglichen Buchstaben, während die ungestrichenen Buchstaben sich auf die ganze Masse beziehen)

$$\left. \begin{aligned} \eta' + \eta'' + \text{etc.} &= \eta \\ v' + v'' + \text{etc.} &= v \\ m_1' + m_1'' + \text{etc.} &= m_1 \\ m_2' + m_2'' + \text{etc.} &= m_2 \\ \text{etc.} & \end{aligned} \right\} \quad (134)$$

Nun sind die Werthe von η , v , m_1 , m_2 etc. durch die ganze Masse in ihrem flüssigen Zustande bestimmt, und die Werthe von $\frac{\eta'}{v'}$, $\frac{\eta''}{v''}$ etc., $\frac{m_1'}{v'}$, $\frac{m_1''}{v''}$, etc., $\frac{m_2'}{v'}$, $\frac{m_2''}{v''}$, etc. etc. sind durch die Phasen der verschiedenen Theile bestimmt. Die Phasen dieser Theile sind aber offenbar durch die gegebene Phase der Flüssigkeit bestimmt. Sie bilden thatsächlich die ganze Gruppe von coexistirenden Phasen, von denen die letztere eine ist. Daher können wir (134) als $n + 2$ lineare Gleichungen zwischen v' , v'' ansehen. (Die Werthe von v' , v'' sind auch der Bedingung unterworfen, dass keiner von ihnen negativ werden kann.) Nun muss uns eine Auflösung dieser Gleichungen den gegebenen Zustand der Flüssigkeit geben; und es ist nicht zu erwarten, dass eine andere Lösung möglich ist, ausser, wenn die Zahl der homogenen Theile, d. h. die Zahl der coexistirenden Phasen grösser als $n + 2$ wird. Wir haben bereits gesehen (S. 116), dass ein solcher Fall ganz unwahrscheinlich ist.

Wir können indessen bemerken, dass in gewissem Sinne eine unendlich grosse flüssige Masse sich im neutralen Gleichgewicht in Bezug auf die Bildung von Stoffen (falls es solche giebt), befindet, die von der Flüssigkeit verschieden sind und für welche der Werth des Ausdrucks (133) Null ist (wenn der Werth der Constanten so bestimmt ist, dass der Werth des Ausdrucks für die gegebene Flüssigkeit Null und für irgend welche anderen Stoffe nicht negativ ist); denn die Tendenz, dass eine solche Bildung wieder absorbiert wird, nimmt unbegrenzt ab, wenn die Masse, aus welcher sie gebildet ist, zunimmt.

Wenn die Stoffe $S_1, S_2, \dots S_n$ sämmtlich unabhängig veränderliche Bestandtheile der gegebenen Masse sind, so geht aus (86) hervor, dass die Bedingung, der Werth von (133) für die gegebene Masse müsse Null sein und dürfe nicht für irgend eine andere Phase derselben Bestandtheile negativ werden, nur erfüllt werden kann, wenn die Constanten $T, P, M_1, M_2, \dots M_n$ der Temperatur, dem Druck und den einzelnen Potentialen der gegebenen [159] Masse gleich sind. Geben wir den Constanten diese Werthe, so wird der Ausdruck (133) nothwendig den Werth Null für die gegebene Masse annehmen, und wir haben nur zu untersuchen, ob derselbe für alle anderen Phasen positiv wird. Sind aber $S_1, S_2, \dots S_n$ nicht sämmtlich unabhängig veränderliche Bestandtheile der gegebenen Masse, so können die Werthe, welche den Constanten in (133) ertheilt werden müssen, nicht vollständig aus den Eigenschaften der gegebenen Masse ermittelt werden; T und P müssen indessen ihrer Temperatur und ihrem Drucke gleich sein, und es wird leicht sein, ebenso viele Gleichungen zwischen $M_1, M_2, \dots M_n$ und den Potentialen in der gegebenen Masse zu erlangen, als diese unabhängig veränderliche Bestandtheile enthält.

Ist es nicht möglich, den Constanten in (133) solche Werthe zu ertheilen, dass der Werth des Ausdrucks für die gegebene Flüssigkeit gleich Null wird, und entweder Null oder positiv für irgend eine Phase derselben Bestandtheile, so haben wir schon gesehen, dass, wenn Gleichgewicht ohne passive Widerstände besteht, dieses nur infolge der Eigenschaften geschehen kann, welche kleinen Massen, die von Massen abweichender Beschaffenheit umgeben sind, zukommen, und welche in den Fundamentalgleichungen nicht berücksichtigt sind. In diesem Falle wird die Flüssigkeit nothwendig instabil sein, wenn wir diesen Ausdruck auf alle Fälle ausdehnen, in welchen eine auf einen kleinen Theil einer unbegrenzt grossen Flüssigkeitsmasse beschränkte anfängliche Störung eine schliessliche Zustandsänderung verursacht, die nicht durch die ganze Masse unendlich gering ist.

Bei der Untersuchung der Stabilität, wie sie durch die Fundamentalgleichungen angezeigt wird, wird es bequem sein, den Ausdruck in diesem Sinne zu gebrauchen¹⁾.

[160] Zur Bestimmung, ob für irgend welche gegebenen positiven Werthe von T und P und irgend welche beliebigen Werthe von M_1, M_2, M_n der Ausdruck negative Werthe für eine Phase der Bestandtheile $S_1, S_2, \dots S_n$ annehmen kann, und wenn nicht, ob er den Werth Null für eine andere Phase als die, deren Stabilität in Frage ist, annehmen kann, ist es nur erforderlich, Phasen zu betrachten, welche die Temperatur T und den Druck P haben. Denn wir können annehmen, dass eine Stoffmasse, welche durch irgend welche Werthe von $m_1, m_2, \dots m_n$ dargestellt wird, bei dieser Temperatur und diesem Druck wenigstens einen Zustand von nicht instabilem Gleichgewicht anzunehmen vermag, (welcher ein homogener Zustand sein kann, oder nicht). Es kann leicht gezeigt werden, dass für einen derartigen Zustand der Werth von $\varepsilon - T\eta + Pv$ so klein sein muss, als für irgend einen anderen Zustand desselben Stoffes. Das Gleiche wird daher

¹⁾ Wollen wir die Stabilität der gegebenen Flüssigkeit beurtheilen, wenn dieselbe einer constanten Temperatur oder einem constanten Druck oder beiden ausgesetzt wird, so haben wir nur anzunehmen, dass in die gleiche Hülle mit der gegebenen Flüssigkeit ein anderer Körper (welcher mit der Flüssigkeit sich nicht verbinden kann) eingeschlossen ist, dessen Fundamentalgleichung $\varepsilon = T\eta$ oder $\varepsilon = -Pv$, oder $\varepsilon = T\eta - Pv$ dem Falle entsprechend ist (wo P und T die constante Temperatur und den constanten Druck bezeichnen, welche natürlich auch die der gegebenen Flüssigkeit sein müssen) und die Kriterien der S. 68 auf das ganze Gebilde anzuwenden. Wenn es möglich ist, den Constanten in (133) solche Werthe zu geben, dass der Werth des Ausdruckes für die gegebene Flüssigkeit Null, und für jede andere Phase derselben Bestandtheile positiv ist, so wird der Werth von (133) für den gegebenen Zustand kleiner sein, als für jeden anderen (Aenderungen in der Form und Lage der gegebenen Flüssigkeit werden natürlich als unwesentlich angesehen). Somit ist die Flüssigkeit stabil. Ist es nicht möglich, den Constanten solche Werthe zu ertheilen, dass der Werth von (133) für die gegebene Flüssigkeit Null, und für jede andere Phase Null oder positiv wird, so ist die Flüssigkeit instabil. Im übrigen Falle, dass den Constanten solche Werthe ertheilt werden können, dass der Werth von (133) für die gegebene Flüssigkeit Null, und für jede andere Phase Null oder positiv wird, aber nicht ohne den Werth Null für einige andere Phasen, so wird, ob der Zustand der Flüssigkeit stabil oder neutral ist, davon abhängen, ob es möglich ist, für einen anderen als den gegebenen Zustand der Flüssigkeit, Gleichungen wie (134) zu befriedigen, in welchen indessen die erste oder zweite oder beide zu streichen sind, je nachdem wir die Stabilität der Flüssigkeit für constante Temperatur, constanten Druck oder beide bestimmen wollen. Die Zahl der coexistirenden Phasen wird zuweilen um eine oder zwei die der nachbleibenden Gleichungen übertreffen, und dann wird das Gleichgewicht der Flüssigkeit neutral für eine oder zwei unabhängige Aenderungen sein.

auch für den Werth von (133) gelten. Wenn daher dieser Werth für irgend eine Masse negativ werden kann, so wird er für diese Masse bei der Temperatur T und dem Drucke P negativ sein. Und ist diese Masse nicht homogen, so muss der Werth von (133) wenigstens für einen der homogenen Theile negativ sein. Kann der Ausdruck (133) keinen negativen Werth für irgend eine Phase der Componenten annehmen, so muss irgend eine Phase, für welche er den Werth Null hat, die Temperatur T und den Druck P besetzen.

Es kann leicht gezeigt werden, dass das gleiche für den Grenzfall gelten muss, wo $T=0$ und $P=0$. Für negative Werthe von P kann (133) stets negative Werthe annehmen, und für ein Vacuum ist sein Werth Pv .

Für jeden Körper von der Temperatur T und dem Druck P kann der Ausdruck (133) mittelst (91) auf die Form

$$\zeta - M_1 m_1 - M_2 m_2 - \dots - M_n m_n \quad (135)$$

reducirt werden.

Wir haben bereits gesehen (S. 99 und 94), dass ein Ausdruck wie (133) für gegebene endliche Werthe, T , P , M_1 , M_2 , \dots M_n und v nicht negativ unendlich für einen wirklichen Körper werden kann. Wenn wir bestimmen wollen, ob (133) für irgend eine Phase der Bestandtheile S_1 , S_2 , \dots S_n , einen negativen Werth annehmen kann, und wenn nicht, ob (133) den Werth Null für irgend eine andere Phase annehmen kann, ausser der, für welche die Stabilität in Frage ist, haben wir daher nur den kleinsten Werth zu berücksichtigen, welchen der Ausdruck für das Volum v annehmen kann. Jeder Stoff, welcher diesen Werth giebt, muss die Bedingung erfüllen, dass für constantes Volum

$$d\varepsilon - T d\eta - M_1 dm_1 - M_2 dm_2 - \dots - M_n dm_n \geq 0 \quad (136)$$

[161] oder wenn wir den Werth von $d\varepsilon$ aus Gleichung (86) einführen, indem wir die Suffixe $a \dots g$ für die Mengen bezüglich der wirklichen Bestandtheile des Körpers, und $h \dots k$ für die Mengen bezüglich der möglichen benutzen,

$$t d\eta + \mu_a dm_a \dots + \mu_g dm_g \dots + \mu_k dm_k - T d\eta - M_1 dm_1 - M_2 dm_2 \dots - M_n dm_n \geq 0 \quad (137)$$

Das heisst, die Temperatur des Körpers muss gleich T sein, und die Potentiale seiner Bestandtheile müssen denselben Bedingungen genügen, als sei der Körper in Berührung und in Gleichgewicht mit einem Körper, welcher die Potentiale M_1, M_2, \dots, M_n hat. Es müssen somit die gleichen Beziehungen $\mu_a \dots \mu_g$ und $M_1 \dots M_n$ bestehen, wie zwischen den Einheiten der entsprechenden Stoffe, so dass

$$m_a \mu_a \dots + m_g \mu_g = m_1 M_1 \dots + m_n M_n \quad (138)$$

und da vermöge (93)

$$\varepsilon = t\eta - pv + \mu_a m_a \dots + \mu_g m_g \quad (139)$$

so geht der Ausdruck (133) (für den Körper oder die Körper, für welche er den kleinsten Werth für die Volumeinheit hat) über in

$$(P - p)v \quad (140)$$

dessen Werth positiv, Null oder negativ ist, je nachdem

$$P - p \quad (141)$$

positiv, Null oder negativ ist.

Daher gestattet die Bedingung bezüglich der Stabilität einer Flüssigkeit, deren letzte Bestandtheile sämmtlich unabhängig veränderlich sind, einen sehr einfachen Ausdruck. Wenn der Druck der Flüssigkeit grösser ist, als der einer anderen Phase aus denselben Bestandtheilen, und von gleicher Temperatur und gleichen Werthen der Potentiale ihrer wirklichen Bestandtheile, so ist die Flüssigkeit stabil ohne coexistirende Phasen; ist ihr Druck nicht so gross, als der anderer solcher Phasen, so wird sie unstabil sein; ist der Druck ebenso gross, als der einer anderen solchen Phase, aber nicht grösser, als der jeder anderen, so wird die Flüssigkeit sicher nicht unstabil und aller Wahrscheinlichkeit nach stabil sein (wenn sie sich in eine starre Hülle, die für Wärme und alle Arten Materie undurchlässig ist, eingeschlossen befindet), aber sie wird eine aus einer Gruppe von coexistirenden Phasen sein, zu der die Phasen von gleichem Drucke gehören.

Die Betrachtungen der beiden letzten Seiten, durch welche die Prüfungen bezüglich der Stabilität einer Flüssigkeit vereinfacht sind, finden Anwendungen auf Körper, wie sie wirklich vorhanden sind. Wenn wir aber willkürlich eine Gleichung zu einer fundamentalen gestalten wollten, und fragen, ob eine Flüssigkeit, deren [162] Eigenschaften durch diese Gleichung gegeben sind, stabil sein würde, so ist die letztgegebene Probe auf Stabilität unzureichend, da einigen unserer Voraussetzungen nicht durch die Gleichung Genüge geleistet werden möchte. Die zuerst (S. 119—122) gegebene Probe ist in allen Fällen ausreichend.

Stabilität in Rücksicht auf continuirliche Aenderungen der Phase.

Betrachten wir die Aenderungen, welche in einer Masse vor sich gehen können, so haben wir schon Gelegenheit gehabt, zwischen unendlich geringen Aenderungen vorhandener Phasen und der Bildung gänzlich neuer zu unterscheiden. Eine Phase einer Flüssigkeit kann bezüglich der ersten Art Aenderung vollkommen stabil sein, und un-

stabil in Bezug auf die letztere. In diesem Falle kann sie dauernden Daseins fähig sein infolge der Eigenschaften, welche den Beginn unetiger Aenderungen verhindern. Eine Phase aber, welche bezüglich stetiger Aenderungen unbeständig ist, ist offenbar unfähig, in grösserer Menge dauernd zu bestehen, ausgenommen infolge passiver Widerstände gegen Aenderung. Wir wollen nun die Bedingungen der Stabilität in Rücksicht auf stetige Aenderungen der Phase, oder, wie es genannt werden kann, mit Rücksicht auf angrenzende Phasen untersuchen. Wir können dieselbe allgemeine Probe wie früher anwenden; nur dass der Ausdruck (133) nur auf Phasen anzuwenden ist, welche nur unendlich wenig von der in Frage stehenden verschieden sind. In diesem Falle sind die zu berücksichtigenden Bestandtheile auf die unabhängig veränderlichen Bestandtheile der Flüssigkeit zu beschränken, und die Werthe $M_1, M_2, \dots M_n$ müssen die Potentiale dieser Bestandtheile in der gegebenen Flüssigkeit haben. Auf diese Weise sind die Constanten in (133) völlig bestimmt, und der Werth des Ausdruckes für die gegebene Phase ist nothwendig Null. Wenn der Werth von (133) für eine unendlich geringe Aenderung der Phase negativ werden kann, so wird die Flüssigkeit unstabil sein; wird er dagegen für jede derartige Aenderung positiv, so wird die Flüssigkeit stabil. Der einzig übrige Fall, dass die Phase geändert werden kann, ohne dass der Werth von (133) sich ändert, wird schwerlich vorkommen. Die betrachtete Phase würde in einem solchen Falle angrenzende coexistirende Phasen haben. Es wird ausreichend sein, die Bedingung der Stabilität (für stetige Aenderungen) ohne coexistirende angrenzende Phasen zu untersuchen.

Diese Bedingung, welche wir der Kürze wegen die Bedingung der Stabilität nennen wollen, kann in der Form geschrieben werden

$$\varepsilon'' - t_1 \gamma'' + p' v'' - \mu_1' m_1'' - \mu_2' m_2'' \dots - \mu_n' m_n'' > 0 \quad (142)$$

wo die Grössen, welche sich auf die betreffs ihrer Stabilität zu untersuchende Phase beziehen, mit einfachen Strichen bezeichnet sind und die auf [163] die andere Phase bezüglichen mit doppelten Strichen. Vermöge (93) ist die Bedingung gleichwerthig mit

$$\begin{aligned} & \varepsilon'' - t' \gamma'' + p' v'' - \mu_1' m_1'' \dots - \mu_n' m_n'' \\ & - \varepsilon' + t' \gamma' - p' v' + \mu_1' m_1' \dots + \mu_n' m_n' > 0 \end{aligned} \quad (143)$$

und mit

$$\begin{aligned} & -t' \gamma'' + p' v'' - \mu_1' m_1'' \dots - \mu_n' m_n'' \\ & + t'' \gamma'' - p'' v'' + \mu_1'' m_1'' \dots + \mu_n'' m_n'' \end{aligned} \quad (144)$$

Die Bedingung (143) kann kürzer in der Form

$$\Delta \varepsilon > t \Delta \gamma - p \Delta v + \mu_1 \Delta m_1 \dots + \mu_n \Delta m_n \quad (145)$$

ausgedrückt werden, wenn wir das Zeichen Δ benutzen, um anzuzeigen, dass die Bedingung, obwohl sie sich auf unendlich kleine Differenzen bezieht, doch nicht nach dem gewöhnlichen Gebrauch bei Differentialgleichungen, demzufolge Differentiale höherer, als der ersten Ordnung vernachlässigt werden, aufzufassen ist, sondern strict gelten soll, wie eine Gleichung zwischen endlichen Unterschieden. Wenn thatsächlich eine (strict aufzufassende) Bedingung wie (145) für unendlich kleine Differenzen befriedigt ist, so muss es möglich sein, Grenzen anzugeben, innerhalb deren sie für endliche Differenzen Geltung hat. Doch muss man sich erinnern, dass die Bedingung nicht auf beliebige Werthe von $\Delta \eta$, Δv , $\Delta m_1, \dots, \Delta m_n$ anzuwenden ist, sondern nur auf solche, welche durch eine Phasenänderung bestimmt werden. (Sollte nur die Menge des Stoffes sich ändern, welche den Werth der Veränderlichen bestimmt und nicht die Phase, so wird der Werth der linken Seite von (145) offenbar gleich Null sein.) Wir können uns von dieser Beschränkung befreien, indem wir v constant machen, wodurch $-p \Delta v$ verschwindet. Dividiren wir dann durch die Constante v , so geht die Bedingung über in

$$\Delta \frac{\varepsilon}{v} > t \Delta \frac{\eta}{v} + \mu_1 \Delta \frac{m_1}{v} \dots + \mu_n \Delta \frac{m_n}{v} \quad (146)$$

in welcher Gestalt es nicht nöthig sein wird, v als constant anzusehen. Da wir aus (86) erhalten können

$$d \frac{\varepsilon}{v} = t d \frac{\eta}{v} + \mu_1 d \frac{m_1}{v} \dots + \mu_n d \frac{m_n}{v} \quad (147)$$

so sehen wir, dass die Stabilität einer Phase für continuirliche Aenderungen von denselben Bedingungen bezüglich der zweiten und höheren Differentialquotienten der Dichte der Energie als Function der Dichte der Entropie und der Dichten der einzelnen Bestandtheile abhängt, welche die Dichte der Energie zu einem Minimum machen würden, wenn die nöthigen Bedingungen bezüglich der ersten Differentialquotienten erfüllt wären. Wenn $n = 1$, so kann es bequemer sein, in (145) m statt v als constant [164] anzusehen. Sieht man m als constant an, so ergibt sich, dass die Stabilität einer Phase von denselben Bedingungen betrifft der zweiten und höheren Differentialquotienten der Energie der Masseneinheit als Function ihrer Entropie und ihres Volums abhängt, welche die Energie zu einem Minimum machen würden, wenn die erforderlichen Bedingungen bezüglich der ersten Differentialcoefficienten erfüllt wären.

Die Formel (144) drückt die Gleichgewichtsbedingung für die

Phase aus, auf welche t' und $v p'$ sich beziehen. Es ist aber offenbar die nothwendige und zureichende Gleichgewichtsbedingung für alle Phasen bestimmter Stoffe, oder aller Phasen innerhalb gegebener Grenzen, dass (144) für zwei unendlich wenig abweichende Phasen innerhalb derselben Grenzen Geltung haben soll, oder auch allgemein, wie es der Fall sein kann. Zum Zweck solcher collectiver Stabilitätsbestimmungen können wir daher die Unterscheidung zwischen zwei verglichenen Phasen vernachlässigen, und die Bedingung in der Form schreiben

$$-\eta \Delta t + v \Delta p - m_1 \Delta \mu_1 \dots - m_n \Delta \mu_n > 0 \quad (148)$$

oder

$$\Delta p > \frac{\eta}{v} \Delta t + \frac{m_1}{v} \Delta \mu_1 \dots + \frac{m_n}{v} \Delta \mu_n \quad (149)$$

Vergleichen wir mit (98), so sehen wir, dass zur Stabilität in Bezug auf stetige Aenderungen aller Phasen innerhalb gegebener Grenzen nothwendig und zureichend ist, dass innerhalb derselben Grenzen die gleichen Bedingungen für die Differentialcoefficienten zweiter und höherer Ordnung des Druckes als Function der Temperatur und der verschiedenen Potentiale erfüllt sind, welche den Druck zu einem Minimum machen würden, wenn die erforderlichen Bedingungen bezüglich der ersten Differentialcoefficienten erfüllt wären.

Durch die Gleichungen (87) und (94) kann die Bedingung (142) in die Form

$$\begin{aligned} &\psi'' + t'' \eta'' + p' v'' - \mu_1' m_1'' \dots - \mu_n' m_n'' \\ &- \psi' - t' \eta' - p' v' + \mu_1' m_1' \dots + \mu_n' m_n' > 0 \end{aligned} \quad (150)$$

gebracht werden. Zur Stabilität aller Phasen innerhalb bestimmter Grenzen ist es nothwendig und zureichend, dass innerhalb derselben Grenzen die Bedingung für irgend zwei unendlich wenig abweichende Phasen Geltung behält. Dies erfordert offenbar, wenn $v' = v''$, $m_1' = m_1''$, \dots , $m_n' = m_n''$, dass

$$\psi'' - \psi' + (t'' - t') \eta'' > 0 \quad (151)$$

und wenn $t' = t''$, dass

$$\begin{aligned} &\psi'' + p' v'' - \mu_1' m_1'' \dots + \mu_n' m_n'' \\ &- \psi' - p' v' + \mu_1' m_1' \dots + \mu_n' m_n' > 0 \end{aligned} \quad (152)$$

Diese Bedingungen können in der Form geschrieben werden

$$[165] \quad [\Delta \psi + \eta \Delta t]_{v, m} < 0 \quad (153)$$

$$[\Delta \psi + p \Delta v - \mu_1 \Delta m_1 \dots - \mu_n \Delta m_n] > 0 \quad (154)$$

wo die beigefügten Buchstaben die Grössen andeuten, welche als constant anzusehen sind, wobei m für alle Grössen m_1, m_2, \dots, m_n steht.

Gelten diese Bedingungen innerhalb gegebener Grenzen, so wird (150) auch für zwei unendlich wenig verschiedene Phasen innerhalb derselben Grenzen Geltung behalten. Um dies zu beweisen, wollen wir eine dritte Phase betrachten, welche durch die Gleichungen

$$t''' = t'' \tag{155}$$

und

$$v''' = v'', \quad m_1''' = m_1'', \quad \dots \quad m_n''' = m_n'' \tag{156}$$

definiert ist. Nun gilt nach (153)

$$\psi''' - \psi'' + (t''' - t'') \tau_1'' < 0 \tag{157}$$

und nach (154)

$$\begin{aligned} & \psi''' + p' v''' - \mu_1' m_1''' \dots - \mu_n' m_n''' \\ & - \psi'' - p' v'' + \mu_1' m_1'' \dots + \mu_n' m_n'' > 0 \end{aligned} \tag{158}$$

Daraus folgt

$$\begin{aligned} & \psi'' + t'' \tau_1'' + p' v''' - \mu_1' m_1''' \dots - \mu_n' m_n''' \\ & - \psi' - t'' \tau_1'' - p' v'' + \mu_1' m_1'' \dots + \mu_n' m_n'' > 0 \end{aligned} \tag{159}$$

welche Gleichung nach (155) und (156) mit (150) gleichwerthig ist. Daher sind die Bedingungen (153) und (154) für Phasen innerhalb gegebener Grenzen nothwendig und ausreichend für die Stabilität aller Phasen innerhalb dieser Grenzen. Es wird bemerkt werden, dass wir in (153) die Bedingung der thermischen Stabilität eines in Bezug auf Zusammensetzung und Volum unveränderlichen Körpers haben, und in (154) die Bedingung mechanischer und chemischer Stabilität des betrachteten Körpers bei constanter Temperatur. Beim Vergleich mit (88) sehen wir, dass die Bedingung (153) befriedigt wird, wenn $\frac{d^2\psi}{dt^2} < 0$, d. h. wenn $\frac{d\eta}{dt}$ oder $t \frac{d\eta}{dt}$ (die spezifische Wärme für constantes Volum) positiv ist. Ist $n = 1$, d. h. die Zusammensetzung des Körpers unveränderlich, so wird die Bedingung (154) offenbar nicht beeinträchtigt, wenn wir m als constant ansehen, wodurch die Bedingung übergeht in

$$[\mathcal{A}\psi + p\mathcal{A}v]_t, m > 0 \tag{160}$$

Die Bedingung wird offenbar erfüllt, wenn $\frac{d^2\psi}{dv^2} > 0$, d. h. wenn $-\frac{dp}{dv}$

oder $-\nu \frac{dp}{dv}$ (die Elasticität für constante Temperatur) positiv ist. Ist aber $n > 1$, so kann (154) in symmetrischerer Weise vereinfacht werden, indem man v constant macht.

Ferner kann mittelst (91) und (90) die Bedingung (142) in die Gestalt gebracht werden

$$[166] \quad \begin{aligned} & \zeta'' + t'' \eta'' - p'' v'' - \mu_1' m_1'' \dots - \mu_n' m_n'' \\ & - \zeta' - t' \eta' + p' v' + \mu_1' m_1' \dots + \mu_n' m_n' > 0 \end{aligned} \quad (161)$$

Es ist daher zur Stabilität aller Phasen innerhalb gegebener Grenzen nothwendig und ausreichend, dass

$$[\Delta \zeta + \eta \Delta t - v \Delta p]_m < 0 \quad (162)$$

und

$$[\Delta \zeta - \mu_1 \Delta m_1 \dots - \mu_n \Delta m_n]_{t,p} > 0 \quad (163)$$

wie leicht mittelst der bei (153) und (154) benutzten Methode bewiesen werden kann. Die erste dieser Formeln drückt die thermischen und mechanischen Bedingungen der Stabilität für einen in der Zusammensetzung unveränderlichen Stoff aus, und die zweite die Bedingung chemischer Stabilität für einen Körper bei constantem Druck und constanter Temperatur. Ist $n = 1$, so fällt die zweite Bedingung fort, und da in diesem Falle $\zeta = m\mu$, so wird die Bedingung (162) identisch mit (148).

Die vorhergegangene Untersuchung dient zur Erläuterung der Beziehung zwischen der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung bezüglich stetiger Aenderungen und einigen Hauptformen der Fundamentalgleichungen. Es ist offenbar, dass jede der Bedingungen (146), (149), (154), (162), (163) im Allgemeinen mehrere besondere Bedingungen der Stabilität enthält. Wir wollen nunmehr unsere Aufmerksamkeit den letzteren zuwenden. Es sei

$$\Phi = \varepsilon - t' \eta + p' v - \mu_1' m_1 \dots - \mu_n' m_n \quad (164)$$

wo die gestrichelten Buchstaben sich auf eine Phase und die ungestrichelten auf eine andere beziehen. Vermöge (142) ist die nothwendige und ausreichende Bedingung der Stabilität der ersten Phase, dass bei constanten Werthen der auf diese Phase bezüglichen Grössen und constantem v die Function Φ ein Minimum sein muss, wenn die zweite Phase mit der ersten identisch ist. Durch Differentiation von (164) haben wir mittelst (86)

$$d\Phi = (t - t') d\eta - (p - p') dv + (\mu_1 - \mu_1') dm_1 + (\mu_n - \mu_n') dm_n \quad (165)$$

Die obige Bedingung erfordert also, dass, wenn wir v, m_1, \dots, m_n als Constante betrachten, welche die den gestrichelten Buchstaben entsprechenden Werthe haben, t eine mit η wachsende Function sein muss, falls die veränderliche Phase hinlänglich wenig von der festen verschieden ist. Da aber innerhalb der Grenzen der Stabilität die feste Phase jede beliebige sein kann, so muss für alle constanten Werthe von v, m_1, \dots, m_n (innerhalb dieser Grenzen) t eine mit η wachsende Function sein. Diese Bedingung kann geschrieben werden

$$\left(\frac{\Delta t}{\Delta \eta}\right)_{v, m_1, \dots, m_n} > 0 \tag{166}$$

[167] Wenn diese Bedingung erfüllt ist, so wird für alle gegebenen Werthe von v, m_1, \dots, m_n der Werth von Φ ein Minimum sein, wenn $t=t'$. Daher brauchen wir, wenn wir die allgemeine Bedingung der Stabilität bezüglich des Werthes von Φ anwenden, nur die Phasen zu betrachten, für welche $t=t'$.

Wir sehen ferner aus (165), dass die allgemeine Bedingung erfordert, dass wenn wir t, v, m_2, \dots, m_n die durch Strichelung dieser Buchstaben angezeigten constanten Werthe ertheilen, μ_1 eine mit m_1 wachsende Function sein muss, falls die veränderliche Phase hinreichend wenig von der festen verschieden ist. Da aber die feste Phase innerhalb der Grenzen der Stabilität jede beliebige sein kann, so muss μ_1 eine mit m_1 wachsende Function (innerhalb dieser Grenzen) für alle constanten Werthe von t, v, m_2, \dots, m_n sein. Das ist

$$\left(\frac{\Delta \mu_1}{\Delta m_1}\right)_{t, v, m_2, \dots, m_n} > 0 \tag{167}$$

Wenn diese Bedingung ebenso wie (166) erfüllt ist, so hat Φ einen Minimalwerth (für alle constanten Werthe von v, m_2, \dots, m_n) wenn $t=t'$ und $\mu_1 = \mu_1'$, so dass wir bei der Anwendung der allgemeinen Bedingung des Gleichgewichts nur die Phasen zu betrachten haben, für welche $t=t'$ und $\mu_1 = \mu_1'$.

Auf gleichem Wege können wir ferner die folgenden besonderen Bedingungen der Stabilität erhalten:

$$\left(\frac{\Delta \mu_2}{\Delta v}\right)_{t, v, \mu_1, m_3, \dots, m_n} > 0 \tag{168}$$

$$\left(\frac{\Delta \mu_n}{\Delta \mu_{n-1}}\right)_{t, v, \mu_1, \dots, \mu_{n-1}} > 0 \tag{169}$$

Wenn die $n + 1$ Bedingungen (166) bis (169) alle erfüllt sind, so wird der Werth von Φ für jeden constanten Werth von v ein Minimum sein, wenn die Temperatur und die Potentiale der veränderlichen Phase denen der festen gleich sind. Die Drucke sind alsdann auch gleich, und die Phasen sind ganz identisch. Daher wird die allgemeine Bedingung des Gleichgewichts vollkommen erfüllt sein, wenn die obigen besonderen Bedingungen es sind.

Aus der Art, wie diese besonderen Bedingungen entwickelt wurden, geht hervor, dass wir in denselben η, m_1, \dots, m_n in jeder Weise austauschen können, vorausgesetzt, dass wir in gleicher Weise t, μ_1, \dots, μ_n austauschen. Auf diesem Wege erhalten wir verschiedene Gruppen

9*

von $n + 1$ Bedingungen, welche zur Stabilität nothwendig und ausreichend sind. Die Grösse v kann in die erste dieser Listen und $-p$ in die zweite eingeschlossen werden, ausgenommen in Fällen, wo in einigen der betrachteten Phasen die Entropie oder die Menge eines der Bestandtheile den Werth Null hat. [168] Denn die Bedingung, dass diese Grösse constant sein soll, würde eine Einschränkung der Variationen der Phase hervorrufen, und kann die Bedingung, dass das Volum constant sein soll, bei der Aufstellung der allgemeinen Bedingung des Gleichgewichts bezüglich des Minimums von Φ nicht ersetzen.

Um all diese besonderen Bedingungen auf einmal klarer zu bezeichnen, bemerken wir, dass die Bedingung (144) und daher auch die Bedingung, welche durch Vertauschung der einfachen und doppelten Striche hervorgeht, für beliebige zwei verschiedene Phasen innerhalb der Grenzen der Stabilität gelten muss. Durch Vereinigung dieser zwei Bedingungen haben wir

$$+ (\mu_1'' - \mu_1') (m_1'' - m_1') \dots (\mu_n'' - \mu_n') (m_n'' - m_n') > 0 \quad (170)$$

oder kürzer geschrieben

$$\Delta t \Delta \eta - \Delta p \Delta v + \Delta \mu_1 \Delta m_1 \dots + \Delta \mu_n \Delta m_n > 0 \quad (171)$$

Dies muss für alle unendlich wenig verschiedenen Phasen innerhalb der Grenzen der Stabilität gelten. Geben wir daher einer der Differenzen in jedem Gliede, ausgenommen einem, den Werth Null, doch nicht so, dass die Phasen vollkommen identisch werden, so werden die Werthe der zwei Differenzen in dem übrig bleibenden Gliede dasselbe Zeichen haben, ausgenommen im Falle von Δp und Δv , welche entgegengesetzte Zeichen haben werden. (Sind beide Zustände stabil, so wird dies selbst an den Grenzen der Stabilität gelten.) Daher sind innerhalb der Grenzen der Stabilität alle Paare der Grössen, welche (nach dem Zeichen Δ) in den Gliedern von (171) vorkommen, gleichzeitig wachsende Functionen von einander, — ausgenommen p und v , wo das Entgegengesetzte gilt —, wenn wir eine der Grössen, die in den anderen Gliedern vorkommen, als constant betrachten, doch so, dass die Phasen nicht identisch werden.

Schreiben wir d für Δ in (166) bis (169), so erhalten wir Bedingungen, welche stets zur Stabilität genügen. Substituiren wir ferner \geq für $>$, so erhalten wir Bedingungen, welche zur Stabilität nöthig sind. Wir wollen die Form untersuchen, welche diese Bedingungen annehmen, wenn η, v, m_1, \dots, m_n als unabhängig Veränderliche betrachtet werden. Wenn $dv = 0$, so haben wir

$$\left. \begin{aligned} dt &= \frac{dt}{d\eta} d\eta + \frac{dt}{dm_1} dm_1 \dots + \frac{dt}{dm_n} dm_n \\ d\mu_1 &= \frac{d\mu_1}{d\eta} d\eta + \frac{d\mu_1}{dm_1} dm_1 \dots + \frac{d\mu_1}{dm_n} dm_n \\ &\dots \\ d\mu_n &= \frac{d\mu_n}{d\eta} d\eta + \frac{d\mu_n}{dm_1} dm_1 \dots + \frac{d\mu_n}{dm_n} dm_n \end{aligned} \right\} \quad (172)$$

[169] Wir schreiben R_{n+1} für die Determinante $n + 1$ ter Ordnung

$$\begin{vmatrix} \frac{d^2 \varepsilon}{d\eta^2} & \frac{d^2 \varepsilon}{dm_1 d\eta} & \dots & \frac{d^2 \varepsilon}{dm_n d\eta} \\ \frac{d^2 \varepsilon}{d\eta dm_1} & \frac{d^2 \varepsilon}{dm_1^2} & \dots & \frac{d^2 \varepsilon}{dm_1 dm_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{d^2 \varepsilon}{d\eta dm_n} & \frac{d^2 \varepsilon}{dm_1 dm_n} & \dots & \frac{d^2 \varepsilon}{dm_n^2} \end{vmatrix} \quad (173)$$

deren Glieder nach (86) dieselben sind, wie die Coefficienten der Gleichung (172) und R_n, R_{n-1} für die Subdeterminanten, welche durch successive Fortlassung der letzten Reihe und Spalte erhalten werden, und R_1 für das schliesslich übrig bleibende Glied. Haben dann $dt, d\mu_1, \dots, d\mu_{n-1}$ und dv alle den Werth Null, so haben wir zufolge (172)

$$R_n d\mu_n = R_{n+1} dm_n \quad (174)$$

das ist

$$\left(\frac{d\mu_n}{dm_n} \right)_{t, v, \mu_1, \dots, \mu_{n-1}} = \frac{R_{n+1}}{R_n} \quad (175)$$

Gleicherweise erhalten wir

$$\left(\frac{d\mu_{n-1}}{dm_{n-1}} \right)_{t, v, \mu_1, \dots, \mu_{n-2}, m_n} = \frac{R_n}{R_{n-1}} \quad (176)$$

etc.

Die Bedingungen, welche durch Ersatz von \mathcal{A} durch d in (166) bis (169) erhalten worden sind, erweisen sich sonach äquivalent der, dass die oben gegebene Determinante nebst den n auf die angegebene Weise erhaltenen Subdeterminanten und dem letzten übrigbleibenden Gliede $\frac{d^2 \varepsilon}{d\eta^2}$ alle positiv sein müssen. Jede Phase, für welche diese Bedingung erfüllt ist, wird stabil sein, und keine wird stabil sein, für welche eine dieser Grössen einen negativen Werth hat. Nun bleiben aber die Bedingungen (166) bis (169) gültig, wenn wir in irgend einer Weise η, m_1, \dots, m_n vertauschen (unter gleichzeitiger Ver-

tauschung von t, μ_1, \dots, μ_n). Daher ist die Ordnung, in welcher wir die successiven Spalten und entsprechenden Reihen in der Determinante fortlassen, ohne Bedeutung. Daher kann keine der Subdeterminanten von (173), welche durch Fortlassung entsprechender Reihen und Spalten entstehen, und keines der Glieder der Hauptdiagonale, für eine stabile Phase negativ sein.

Wir wollen nun die Bedingungen untersuchen, welche die Grenzen der Stabilität (d. h. die Grenzen, welche stabile Phasen von unstabilen trennen) [170] mit Rücksicht auf stetige Aenderungen kennzeichnen¹⁾. Hier muss offenbar eine der Bedingungen (166)—(169) ungültig werden. Daher muss einer der Differentialcoefficienten, welche durch Ersatz von \mathcal{A} durch d auf den linken Seiten dieser Bedingungen gebildet worden sind, den Werth Null haben. (Dass es der Zähler und nicht der Nenner der Differentialquotienten ist, welcher an der Grenze verschwindet, geht aus der Ueberlegung hervor, dass der Nenner in jedem Falle das Differential einer Grösse ist, welche nothwendig einer progressiven Aenderung fähig ist, so lange wenigstens, als die Phase überhaupt unter den durch die beigeschriebenen Buchstaben ausgedrückten Bedingungen einer progressiven Aenderung fähig ist.) Dasselbe wird von der Gruppe von Differentialquotienten gelten, welche aus diesen durch gleichzeitige Verwechselung von $t, \eta, m_1 \dots m_n$ und t, μ_1, \dots, μ_n erhalten werden. Wir können aber ein noch bestimmteres Ergebniss erhalten.

Wir geben den Grössen η oder t, m_1 oder μ_1, \dots, m_{n-1} oder μ_{n-1} und v die durch gestrichelte Buchstaben angedeuteten constanten Werthe. Dann ist vermöge (165)

$$d\Phi = (\mu_n - \mu_n') dm_n \quad (177)$$

Nun ist annähernd

$$\mu_n - \mu_n' = \left(\frac{d\mu_n}{dm_n} \right)' (m_n - m_n') \quad (178)$$

indem der Differentialcoefficient der obigen Ertheilung constanten Werthe an bestimmte Veränderliche entsprechend aufgefasst, und sein Werth für die durch die gestrichenen Buchstaben bezeichnete Phase bestimmt wird. Daher ist

$$d\Phi = \left(\frac{d\mu_n}{dm_n} \right)' (m_n - m_n') dm_n \quad (179)$$

$$\Phi = \frac{1}{2} \left(\frac{d\mu_n}{dm_n} \right)' (m_n - m_n')^2 \quad (180)$$

¹⁾ Die Grenzen der Stabilität mit Rücksicht auf unstetige Aenderungen werden durch Phasen gebildet, welche mit anderen Phasen coexistent sind. Einige Eigenschaften solcher Phasen sind schon untersucht worden. Vgl. S. 115—119.

Die in der letzten Gleichung vernachlässigten Grössen sind augenscheinlich von der Ordnung $(m_n - m_n')^2$. Nun wird dieser Werth von Φ natürlich verschieden sein (indem der Differentialquotient eine verschiedene Bedeutung hat), je nachdem wir η oder t , oder aber μ_1 oder m_1 etc. constant gesetzt haben; da aber innerhalb der Grenzen der Stabilität der Werth von Φ für irgend welche constante Werthe von m_n und v der kleinste sein wird, wenn $t, p, \mu_1, \dots, \mu_n$ die durch die Strichelung dieser Buchstaben angedeuteten constanten Werthe annehmen, so wird der Werth des Differentialquotienten wenigstens eben so klein sein [171], wenn wir diesen Veränderlichen die constanten Werthe ertheilen, als wenn wir irgend eine andere der oben erwähnten Voraussetzungen bezüglich der constant bleibenden Grössen machen. Und in all diesen Beziehungen können wir gleichzeitig η, m_1, \dots, m_n und t, μ_1, \dots, μ_n in beliebiger Weise vertauschen. Es folgt daher, dass innerhalb der Grenzen der Stabilität, wenn wir für irgend einen der Differentialcoefficienten

$$\frac{dt}{d\eta}, \frac{d\mu_1}{dm_1}, \dots, \frac{d\mu_n}{dm_n} \quad (181)$$

die auf das d folgenden Grössen in den Zählern der anderen nebst v als die wählen, welche bei der Differentiation als constant anzusehen sind, dass der so bestimmte Differentialcoefficient mindestens so klein ist, als wenn einige der Constanten bei der Differentiation von den Nennern genommen werden, indem wieder aus jedem Bruch eine entnommen wird, und v wie früher constant ist.

Nun haben wir gesehen, dass keiner der auf einem dieser Wege bestimmten Differentialcoefficienten innerhalb der Grenzen der Stabilität negativ werden kann, und dass einige von ihnen an der Grenze gleich Null werden müssen. Somit wird den eben ermittelten Beziehungen gemäss wenigstens einer dieser Differentialcoefficienten, welche bestimmt sind, indem die Grössen in den Nennern der andern gleichzeitig mit v als constant angesehen wurden, den Werth Null haben. Hat aber einer derselben den Werth Null, so werden sie ihn im Allgemeinen alle haben. Denn wenn

$$\left(\frac{d\mu_n}{dm_n} \right)_{t, v, \mu_1, \dots, \mu_{n-1}} \quad (182)$$

beispielsweise den Werth Null hat, so können wir die Dichte des Bestandtheils S_n ändern, ohne (abgesehen von Unendlichen kleinerer Ordnung) die Temperatur oder die Potentiale, und daher nach (98) ohne den Druck zu ändern. Das heisst, wir können die Phase ändern, ohne eine der Grössen $t, p, \mu_1, \dots, \mu_n$ zu ändern. (Mit anderen Worten,

die den Grenzen der Stabilität angrenzenden Phasen zeigen annähernd die für das neutrale Gleichgewicht charakteristischen Beziehungen.) Nun wird im Allgemeinen diese Aenderung der Phase, durch welche die Dichte eines der Bestandtheile geändert wird, auch die Dichte der anderen Bestandtheile und die Dichte der Entropie ändern. Daher werden auch alle anderen nach der Analogie von (182) gebildeten Differentialquotienten, die also aus den Brüchen (181) gebildet sind, indem man für jeden von ihnen die Werthe in den Nennern der anderen und ebenso v constant setzt, im Allgemeinen an der Grenze der Stabilität den Werth Null haben. Und die Beziehung, welche die Grenze der Stabilität bezeichnet, kann im Allgemeinen dadurch ausgedrückt werden, dass man jeden beliebigen von diesen Differentialquotienten gleich Null setzt. Solch [172] eine Gleichung kann, wenn die Fundamentalgleichung bekannt ist, auf eine Gleichung zwischen den unabhängig Veränderlichen der Fundamentalgleichung zurückgeführt werden.

Da die Determinante (173) gleich dem Produkt der Differentialcoefficienten ist, welche aus den linken Seiten von (166) bis (169) durch Setzen von d für \mathcal{A} erhalten wurden, so kann die Gleichung für die Grenze der Stabilität auch durch Setzung dieser Determinante gleich Null ausgedrückt werden. Die Form der so ausgedrückten Differentialgleichung ändert sich nicht durch Vertauschung der Werthe η , m_1 , m_2 , . . . m_n , sie ändert sich aber durch die Substitution von v für einen dieser Werthe, was gestattet sein wird, wenn die Grösse, für welche es substituirt wird, nicht den Werth Null in einer der Phasen hat, auf welche die Formel angewendet werden soll.

Die Bedingung, dass (182) gleich Null sein soll, ist offenbar äquivalent der, dass

$$\left(\frac{d\mu_n}{d\frac{m_n}{v}} \right)_{t, \mu_1, \dots, \mu_{n-1}} = 0 \quad (183)$$

d. h. dass

$$\left(\frac{d\frac{m_n}{v}}{d\mu_n} \right)_{t, \mu_1, \dots, \mu_{n-1}} = \infty \quad (184)$$

oder nach (98), wenn wir t , μ_1 , . . . μ_n als die unabhängig Veränderlichen ansehen

$$\left(\frac{d^2 p}{d\mu_n^2} \right) = \infty \quad (185)$$

In gleicher Weise erhalten wir

$$\frac{d^2p}{dt^2} = \infty, \frac{d^2p}{d\mu_1^2} = \infty, \dots, \frac{d^2p}{d\mu_{n-1}^2} = \infty \quad (186)$$

Jede von den Gleichungen (185) und (186) kann im Allgemeinen als Gleichung für die Grenze der Stabilität angesehen werden. Wir können sicher sein, dass für jede Phase an dieser Grenze mindestens eine dieser Gleichungen Geltung haben wird.

Geometrische Veranschaulichungen.*

Flächen, in welchen die Zusammensetzung des dargestellten Körpers constant ist.

Im 2. Bande S. 382 der Trans. Conn. Acad.¹⁾ ist eine Methode beschrieben, um die thermodynamischen Eigenschaften eines Körpers von unveränderlicher Zusammensetzung durch Flächen darzustellen. Es wurde das Volum, die Entropie und die Energie [173] einer gegebenen Menge eines Stoffes durch rechtwinklige Coordinaten dargestellt. Diese Methode entspricht der ersten Art der Fundamentalgleichungen, die auf S. 102—106 erörtert ist. Jede andere Art Fundamentalgleichung eines Stoffes von unveränderlicher Zusammensetzung führt zu einer analogen geometrischen Methode. Denn wenn man m in einer der Gruppen (99) bis (103) constant setzt, reducirt sich die Anzahl der Veränderlichen auf drei, welche durch rechtwinklige Coordinaten dargestellt werden können. Dies liefert indessen nur vier Methoden, da, wie schon früher (S. 113) bemerkt wurde, die beiden letzten Gruppen für $n = 1$ wesentlich gleichwerthig werden. Die an der erwähnten Stelle beschriebene Methode hat gewisse Vortheile, namentlich für die Zwecke der theoretischen Untersuchung, doch kann es oft zweckmässig sein, eine Methode zu wählen, bei welcher die durch zwei Coordinaten dargestellten Eigenschaften so beschaffen sind, um möglichst gut die verschiedenen Zustände des Stoffes zu identificiren und zu beschreiben. Diese Bedingung ist durch Temperatur und Druck so gut, wie vielleicht durch keine andere Eigenschaft erfüllt. Wir können diese durch zwei Coordinaten darstellen, und das Potential durch die dritte (Siehe S. 105). Es wird nicht übersehen werden, dass zwischen diesen drei Eigenschaften rücksichtlich ihres Antheils in der allgemeinen Theorie des Gleichgewichts die engste Analogie besteht. (Eine ähnliche Analogie besteht zwischen Volum, Entropie und Energie.) Setzen wir m constant gleich Eins, so wird die dritte Coordinate ζ darstellen, welches alsdann in μ übergeht.

¹⁾ S. 40—65 dieser Ausgabe.

Vergleichen wir beide Methoden, so finden wir, dass in der einen

$$v = x, \eta = y, \varepsilon = z, \quad (187)$$

$$p = -\frac{dz}{dx}, \quad t = \frac{dz}{dy}, \quad \mu = \zeta = z - \frac{dz}{dx}x - \frac{dz}{dy}y \quad (188)$$

und in der anderen

$$t = x, p = y, \mu = \zeta = z, \quad (189)$$

$$\eta = -\frac{dz}{dx}, \quad v = \frac{dz}{dy}, \quad \varepsilon = z - \frac{dz}{dx}x - \frac{dz}{dy}y. \quad (190)$$

Nun sind $\frac{dz}{dx}$ und $\frac{dz}{dy}$ offenbar durch die Neigung der Berührungsebene bestimmt, und $z - \frac{dz}{dx}x - \frac{dz}{dy}y$ ist das Stück, welches sie von

der Z -Achse abschneidet. Die beiden Methoden haben daher die reciproke Beziehung, dass die Grössen, welche nach der einen durch einen Punkt in der Fläche dargestellt sind, nach der anderen durch die Lage einer Berührungsebene bezeichnet werden.

[174] Die durch die Gleichungen (187) und (189) dargestellten Flächen können als die v - η - ε -Fläche und die t - p - ζ -Fläche des Stoffes, auf welchen sie sich beziehen, bezeichnet werden.

In der t - p - ζ -Fläche stellt eine Linie, in welcher ein Theil der Fläche einen anderen schneidet, eine Reihe von Paaren coexistirender Phasen dar. Ein Punkt, durch welchen drei verschiedene Theile der Fläche gehen, stellt eine Triade coexistirender Phasen dar. Durch solch einen Punkt werden offenbar die drei Schnitlinien je zweier dieser Blätter gehen. Die senkrechte Projection dieser Linien auf die p - t -Ebene giebt die neulich von J. Thomson¹⁾ untersuchten Curven. Diese Curven schneiden den Raum um die Projection des dreifachen Punkts in sechs Theile, welche folgenderweise unterschieden werden können. Seien $\zeta^{(V)}$, $\zeta^{(L)}$, $\zeta^{(S)}$ die drei Ordinaten, welche für dieselben Werthe von t und p durch die drei durch den dreifachen Punkt gehenden Blätter bestimmt werden, dann gilt für einen der sechs Räume

$$\zeta^{(V)} < \zeta^{(L)} < \zeta^{(S)} \quad (191)$$

In dem nächsten Raum, der von den vorigen durch die Linie, für welche $\zeta^{(L)} = \zeta^{(S)}$, getrennt ist, gilt

$$\zeta^{(V)} < \zeta^{(S)} < \zeta^{(L)} \quad (192)$$

1) Rep. Brit. Assoc. 1871 und 1872; auch Phil. Mag. 47, 447. 1874.

In dem dritten, von dem vorigen durch die Linie, für welche $\zeta^{(V)} = \zeta^{(S)}$ ist, getrennten Raume ist

$$\zeta^{(S)} < \zeta^{(V)} < \zeta^{(L)} \quad (193)$$

im vierten $\zeta^{(S)} < \zeta^{(L)} < \zeta^{(V)}$ (194)

im fünften $\zeta^{(L)} < \zeta^{(S)} < \zeta^{(V)}$ (195)

im sechsten $\zeta^{(L)} < \zeta^{(V)} < \zeta^{(S)}$ (196)

Das Blatt, welches den kleinsten Werth von ζ giebt, ist in jedem Fall dasjenige, welches die stabilen Zustände des Stoffes darstellt. Daraus geht hervor, dass beim Umfahren der Projektion des dreifachen Punktes wir durch Linien gelangen, welche abwechselnd coexistirende stabile und coexistirende unstabile Zustände darstellen. Die Zustände aber, welche durch die zwischenliegenden Werthe von ζ dargestellt werden, können relativ stabil im Verhältniss zu den durch die höchsten Werthe dargestellten genannt werden. Die Unterschiede $\zeta^{(L)} - \zeta^{(V)}$ stellen die Arbeit dar, welche erforderlich ist, um durch einen umkehrbaren Vorgang den Stoff aus einem Zustand in den anderen in einem Mittel zu bringen, welches dieselbe Temperatur und denselben Druck hat, wie beide Zustände. Um solch einen Vorgang zu veranschaulichen, denken wir uns eine Ebene senkrecht zur Temperaturachse durch die Punkte, [175] welche die beiden Zustände darstellen, gelegt. Diese wird im Allgemeinen die doppelte Linie schneiden, welche durch die mit (L) und (V) bezeichneten Blätter gebildet wird. Die Durchschnitte der Ebene mit den beiden Blättern wird den so bestimmten Doppelpunkt mit den Punkten verbinden, welche den Anfangs- und den Endzustand des Vorganges darstellen, und so einen umkehrbaren Weg für den Körper zwischen diesen beiden Zuständen bilden.

Die geometrischen Beziehungen, welche die Stabilität eines Zustandes anzeigen, können leicht durch Anwendung der S. 119 u. ff. gegebenen Grundsätze auf den Fall eines einzigen Bestandtheils erhalten werden. Der Ausdruck (133) als Probe der Stabilität geht über in

$$\varepsilon - t' \eta + p' v - \mu' m, \quad (197)$$

wo die gestrichenen Buchstaben sich auf den bezüglich der Stabilität in Frage stehenden Zustand und die ungestrichenen Buchstaben auf irgend einen anderen Zustand beziehen. Setzen wir die Stoffmenge in jedem dieser Zustände gleich Eins, so kann dieser Ausdruck mittelst (91) und (96) auf die Gestalt

$$\zeta - \zeta' + (t - t') \eta - (p - p') v \quad (198)$$

gebracht werden, welche offenbar die Entfernung bezeichnet, in welcher sich der Punkt (t' , p' , ζ') unter der Berührungsebene des Punktes

(t, p, ζ) befindet, parallel der ζ -Achse gemessen. Wenn daher die Berührungsebene aller anderen Zustände oberhalb des Punktes liegt, welcher den gegebenen Zustand darstellt, so wird dieser stabil sein. Geht eine der Berührungsebenen unter dem Punkt durch, welcher den gegebenen Zustand darstellt, so ist das Gleichgewicht unstabil. Indessen ist die Betrachtung der Berührungsebenen nicht überall erforderlich. Denn wir können, wie S. 24 bemerkt wurde (für alle wirklichen Stoffe) annehmen, dass es bei gegebener Temperatur und gegebenem Drucke wenigstens einen nicht unstabilen Zustand geben wird, ausser wenn der Druck negativ ist. Daher wird der Zustand, welcher von einem Punkt in der Fläche an der positiven Seite der Ebene $p = 0$ dargestellt ist, nur dann unstabil sein, wenn ein Punkt in der Fläche vorhanden ist, für den bei gleichem t und p ein kleinerer Werth von ζ gilt. Es folgt aus dem Gesagten, dass wenn die Fläche aufwärts in der Richtung, nach welcher ζ gemessen wird, doppelconvex ist, die dargestellten Zustände in Bezug auf die anliegenden Zustände stabil sein werden. Dies geht auch unmittelbar aus (162) hervor. Ist aber die Fläche in einer der Hauptkrümmungen nach oben concav, so werden die dargestellten Zustände in Bezug auf die anliegenden unstabil sein.

Ist die Zahl der Bestandtheile grösser als die Einheit, so ist es nicht mehr möglich, die Fundamentalgleichung durch eine einzige Fläche darzustellen. Wir haben daher zu erwägen, wie sie durch eine unendliche Anzahl von Flächen dargestellt werden könnte. Eine natürliche Erweiterung einer der beschriebenen Methoden liefert uns eine Reihe von Flächen, von [176] denen jede die v - η - ε -Fläche, oder die t - p - ζ -Fläche für einen Körper von constanter Zusammensetzung ist, während die Verhältnisse der Bestandtheile beim Uebergang von einer Fläche zur anderen wechseln. Für eine Uebersicht der Eigenschaften von Verbindungen aus zwei oder drei Bestandtheilen bei constanter Temperatur oder constantem Druck können wir vortheilhafter eine der Grössen p und t , oder beide für jede Fläche constant setzen.

Flächen und Curven, in welchen die Zusammensetzung des dargestellten Körpers veränderlich, und seine Temperatur sowie sein Druck constant ist.

Sind drei Bestandtheile vorhanden, so kann die Zusammensetzung durch die Stellung eines Punktes in der XY -Ebene vielleicht am einfachsten folgendergestalt dargestellt werden. Der Körper sei aus den Mengen m_1, m_2, m_3 der Stoffe S_1, S_2, S_3 zusammengesetzt, und der Werth von $m_1 + m_2 + m_3$ sei gleich Eins. Seien P_1, P_2, P_3 drei Punkte der

Ebene, welche sich nicht in derselben Geraden befinden. Nehmen wir an, dass Massen gleich m_1, m_2, m_3 sich in diesen drei Punkten befinden, so wird der Schwerpunkt derselben einen Punkt bestimmen, welcher den Werth dieser drei Grössen anzeigt. Ist das Dreieck gleichwinklig und hat die Höhe Eins, so werden die Entfernungen des Punktes von den drei Seiten den Grössen m_1, m_2, m_3 numerisch gleich sein. Errichten wir nun für jede mögliche Phase der Bestandtheile für eine gegebene Temperatur und einen gegebenen Druck von dem Punkt der XY -Ebene, welcher die Zusammensetzung derselben darstellt, eine Parallele zur Achse Z , welche den Werth von ζ darstellt, für $m_1 + m_2 + m_3 = 1$), so werden die so bestimmten Punkte (eine Fläche bilden, die die m_1 - m_2 - m_3 - ζ -Fläche, oder kurz die m - ζ -Fläche des betrachteten Stoffes bei den gegebenen Werthen von Druck und Temperatur genannt werden kann. In gleicher Weise erhalten wir, wenn nur zwei Bestandtheile vorhanden sind, eine Curve, welche in der XZ -Ebene liegen soll. Die Coordinate y kann alsdann Temperaturen oder Drucke darstellen. Wir wollen uns aber auf die Untersuchung der Eigenschaften der m - ζ -Fläche für $n = 3$, resp. der m - ζ -Curve für $n = 2$, die wir als eine Fläche, resp. Curve betrachten, welche mit dem Druck und der Temperatur sich ändert, beschränken.

Da nach (96) und (92)

$$\zeta = \mu_1 m_1 + \mu_2 m_2 + \mu_3 m_3$$

und bei constantem Druck und constanter Temperatur

$$d\zeta = \mu_1 dm_1 + \mu_2 dm_2 + \mu_3 dm_3$$

erhalten wir leicht, wenn wir uns eine Berührungsebene in dem Punkt denken, auf welchen sich die Buchstaben beziehen, und mit ζ' die Ordinate irgend eines Punktes der Ebene sowie [177] mit m_1', m_2', m_3' die Entfernungen des Fusspunktes dieser Ordinate von den drei Seiten des Dreiecks P_1, P_2, P_3 bezeichnen

$$\zeta' = \mu_1 m_1' + \mu_2 m_2' + \mu_3 m_3' \quad (199)$$

welches wir als die Gleichung der Berührungsebene ansehen können. Die Ordinaten dieser Ebene in P_1, P_2 und P_3 sind daher resp. den Potentialen μ_1, μ_2 und μ_3 gleich. Und im Allgemeinen ist die Ordinate für irgend einen Punkt der Berührungsebene gleich dem Potential (in der durch den Berührungspunkt dargestellten Phase) für einen Stoff, dessen Zusammensetzung durch die Stellung der Ordinate bestimmt ist (Siehe S. 112). Unter den aus S_1, S_2 und S_3 entstehenden Körpern kann es solche geben, welche keine Aenderungen, oder nur Aenderungen einer einzigen Art zu erfahren vermögen. Diese werden

durch einzelne Punkte und Curven in senkrechten Ebenen dargestellt werden. Von der Berührungsebene zu einer dieser Curven wird nur eine einzelne Linie bestimmt werden, welche eine Reihe von Potentialen ergibt, von denen nur zwei unabhängig sein werden. Die durch einen einzelnen Punkt dargestellte Phase wird nur ein einziges Potential bestimmen, nämlich das Potential für den Stoff des Körpers selbst, welches gleich ζ sein wird.

Die Punkte, welche eine Gruppe coexistenter Phasen bestimmen, haben im Allgemeinen eine gemeinsame Berührungsebene. Wenn aber einer der Punkte auf der Kante liegt, wo ein Blatt der Oberfläche endet, so genügt es, dass die Ebene die Kante berührt und unterhalb der Fläche verläuft. Oder wenn der Punkt am Ende einer besonderen Linie liegt, welche zur Fläche gehört, oder an einem Winkel am Rande des Blattes, so genügt es, dass die Ebene durch den Punkt geht, und unterhalb der Linie oder des Blattes liegt. Liegt kein Theil der Fläche unterhalb der Berührungsebene, so werden die Punkte, wo sie die Ebene trifft, stabile (oder wenigstens nicht instabile) Gruppen coexistirender Phasen darstellen.

Die betrachtete Fläche stellt die Beziehung zwischen ζ , m_1 , m_2 , und m_3 für homogene Körper dar, wenn t und p constante Werthe haben und $m_1 + m_2 + m_3 = 1$ ist. Es wird oft nützlich sein, die Fläche zu betrachten, welche die Beziehung zwischen denselben Veränderlichen eines Körpers darstellt, welcher aus Theilen in verschiedenen aber coexistenten Zuständen sich darstellt. Wir können annehmen, dass dieselben wenigstens mit Rücksicht auf angrenzende Phasen stabil sind, da sonst die Aufgabe kein Interesse hätte. Der Punkt, welcher den Zustand des zusammengesetzten Stoffes darstellt, wird offenbar sich im Schwerpunkt der Massen der Theile des Körpers befinden, wenn jeder Theil an den Punkt gesetzt wird, welche die Phase desselben entspricht. Somit können wir aus der Fläche, welche die Eigenschaften homogener Körper darstellt, und welche die ursprüngliche Fläche genannt werden mag, [178] leicht die Fläche für die Eigenschaften solcher Körper construiren, welche im Gleichgewicht, aber nicht homogen sind. Diese mag die secundäre oder abgeleitete Fläche genannt werden. Sie wird im Allgemeinen aus verschiedenen Theilen oder Blättern bestehen. Die Blätter, welche eine Verbindung von zwei Phasen darstellen, können gebildet werden, indem man eine zweifach berührende Ebene auf der Primitivfläche abrollt; der Theil der Enveloppe ihrer folgweisen Stellungen, welche zwischen den durch die Berührungspunkte gebildeten Curven liegt, gehört der abgeleiteten Fläche an. Besitzt die Primitivfläche eine dreifache Berührungsebene,

oder eine höhere Ordnung, so wird das Dreieck in der Berührungsebene, welches durch die drei Berührungspunkte bestimmt wird, oder das kleinste Polygon ohne einspringende Winkel, welches alle Berührungspunkte umfasst, der abgeleiteten Fläche zugehören und Massen darstellen, welche im Allgemeinen in drei oder mehr Phasen existiren.

Der Theil der so für irgend eine Temperatur und einen positiven Druck construirten thermodynamischen Fläche ist besonders interessant, welches den kleinsten Werth von ζ für bestimmte Werthe von m_1 , m_2 und m_3 ergibt. Der durch einen Punkt in diesem Theil der Fläche dargestellte Zustand ist einer, bei welchem keine Zerstreung der Energie möglich ist, falls die Masse in eine starre, für Wärme und Stoffe undurchdringliche Hülle eingeschlossen ist; und der Zustand einer aus S_1, S_2, S_3 zusammengesetzten Masse, in welcher die Zerstreung der Energie vollständig ist, soweit innere Vorgänge in Betracht gezogen werden (d. h. unter den durch die oben angenommene Hülle bedingten Grenzen), würde durch einen Punkt des eben betrachteten Theils der m - ζ -Fläche für die Temperatur und den Druck der Masse dargestellt werden. Wir können daher kurz diesen Theil der Fläche die Fläche der zerstreuten Energie nennen. Es ist offenbar, dass dieselbe ein zusammenhängendes Blatt bildet, dessen Projection auf die X - Y -Fläche mit dem Dreieck P_1, P_2, P_3 zusammenfällt (ausgenommen wenn der Druck, für den die m - ζ -Fläche construirte wurde, negativ ist, in welchem Falle keine Fläche zerstreuter Energie existirt), dass sie ferner nirgend eine Convexität nach oben hat, und dass die durch sie dargestellten Zustände in keinem Falle unstabil sind.

Die allgemeinen Eigenschaften der m - ζ -Linie für zwei Bestandtheile sind so ähnlich, dass sie keine besondere Betrachtung beanspruchen. Wir gehen nun zu der Erläuterung des Gebrauches dieser Flächen oder Linien bei der Untersuchung besonderer Fälle über.

Drei coexistirende Phasen von zwei Bestandtheilen können durch die Punkte A, B, C in Fig. 1 dargestellt werden, in welcher ζ von $P_1 P_2$ aus nach der oberen Seite, m_1 nach links von $P_2 Q_2$, und m_2 nach rechts von $P_1 Q_1$ gemessen ist. Es ist $P_1 P_2 = 1$ angenommen. Die Theile der Curven, zu denen diese drei Punkte gehören [179], sind in der Figur dargestellt und werden durch (A), (B) und (C) bezeichnet werden. Wir können der Bequemlichkeit wegen von ihnen als getrennten Curven sprechen, ohne etwas über ihren möglichen Zusammenhang in

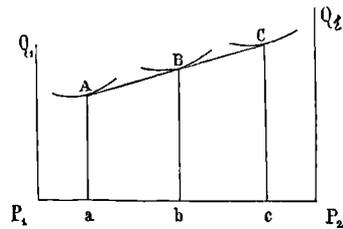


Fig. 1.

den von der gemeinsamen Tangente AC entfernteren Theilen des Diagramms auszusagen. Die Linie der zerstreuten Energie enthält die Gerade AC und Theile der Primitivcurven (A) und (C). Wir wollen zunächst die Aenderung des Diagramms durch Aenderung der Temperatur bei constantem Druck in Betracht ziehen. Wird die Temperatur um dt vermehrt, so wird eine Ordinate von gegebener Stellung um $\left(\frac{dr}{dt}\right)_{p,m} dt$ oder um $-\eta dt$ zunehmen. (Der Leser wird sich leicht überzeugen, dass dies für die Ordinaten der sekundären Linie AC ebenso gültig ist, wie für die Ordinaten der ursprünglichen Curve.) Bezeichnen wir mit η' die Entropie der durch den Punkt B als zur Curve (B) gehörig dargestellten Phase und mit η'' die Entropie des zusammengesetzten Zustandes desselben Stoffes, wie sie durch den Punkt B als zur Tangente zu den Curven A und C gehörig bestimmt wird, so wird $t(\eta' - \eta'')$ die von der Einheit des Stoffes beim Uebergang von dem ersten dieser Zustände zum zweiten entwickelte Wärme darstellen. Ist diese Grösse positiv, so wird eine Erhöhung der Temperatur offenbar eine Senkung der Curve unterhalb der Tangente zu (A) und (C) verursachen, welche dann nicht länger einen Theil der Linie der zerstreuten Energie bilden wird. Diese Linie wird dann Theile der drei Curven (A), (B) und (C) sowie die Tangenten zu (A) und (B) und zu (B) und (C) enthalten. Andererseits wird eine Erniedrigung der Temperatur die Curve (B) vollständig über die Tangente von (A) und (B) sich erheben lassen, sodass alle derartigen von (B) dargestellten Phasen instabil werden. Ist $t(\eta' - \eta'')$ negativ, so werden diese Wirkungen durch die entgegengesetzten Temperaturänderungen hervorgebracht werden.

Die Wirkung einer Aenderung des Druckes bei unveränderter Temperatur kann in einer ganz ähnlichen Weise ermittelt werden. Die Variation der Ordinaten ist $\left(\frac{dr}{dp}\right)_{t,m} dp$ oder $v dp$. Ist daher das Volum der durch den Punkt B dargestellten homogenen Phase grösser als das Volum derselben Stoffmenge, wenn sie in die Phasen A und C getheilt ist, so wird eine Druckzunahme ein Diagramm ergeben, welches erkennen lässt, dass alle Phasen von der Art der durch die Curve (B) dargestellten instabil sind, und eine Abnahme des Druckes ergibt ein Diagramm, welches [180] zwei stabile Paare coexistenter Phasen nachweist, von denen je eine Phase von der durch die Curve B dargestellten Art ist. Ist das Verhältniss der Volume das umgekehrte von dem oben angenommenen, so wird dies Ergebniss durch die entgegengesetzte Aenderung des Druckes hervorgebracht.

Haben wir nun coexistirende Phasen von drei Bestandtheilen, so sind zwei Fälle zu unterscheiden. Im einen liegt einer der vier Berührungspunkte der Primitivfläche mit der vierfach berührenden Ebene innerhalb des aus den drei anderen gebildeten Dreiecks, in dem anderen Falle können die vier Punkte zu einem Viereck ohne einspringenden Winkel verbunden werden. Fig. 2 stellt die Projection eines Theils der Fläche der zerstreuten Energie auf die X-Y-Ebene (in welcher m_1 , m_2 und m_3 gemessen sind) für den Fall dar, dass einer der Berührungspunkte D in das aus den drei anderen gebildete Dreieck ABC fällt. Diese Fläche enthält das Dreieck ABC, das in der vierfachen Berührungsebene liegt, ferner Theile EAF, GBH und ICK der drei Blätter der Primitivfläche, welche das Dreieck mit ihren Gipfeln berühren und endlich Theile der drei abwickelbaren Flächen, welche durch Abrollen der Berührungsebene auf jedem Paar dieser Blätter gebildet werden. Diese abwickelbaren Flächen sind in der Figur durch schraffierte Flächen dargestellt, indem die

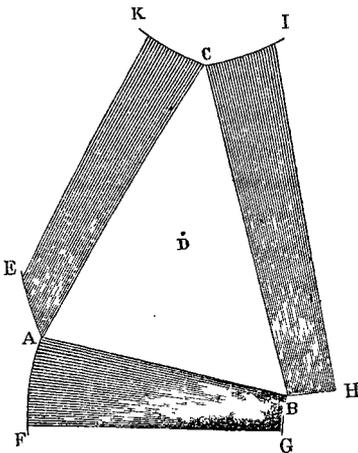


Fig. 2.

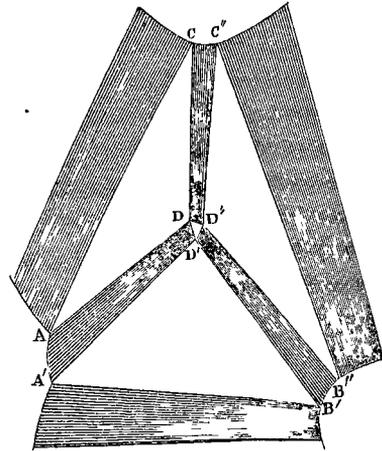


Fig. 3.

Linien die Richtung ihrer geradlinigen Elemente darstellen. Ein Punkt im Dreieck ABC stellt eine Masse vor, deren Stoff im Allgemeinen in drei oder vier verschiedene Phasen getheilt ist, und zwar in einer Weise, die durch die Lage eines Punktes nicht vollständig bestimmt ist. (Die Mengen des Stoffes in diesen Phasen verhalten sich so, dass, wenn sie an die entsprechenden Punkte A, B, C, D gebracht würden, ihr Schwerpunkt auf den Punkt fallen würde, welcher die Gesamtmasse darstellt.) [181] Eine solche Masse würde bei con-

stanter Temperatur und constantem Druck in neutralem Gleichgewicht sein. Ein Punkt in der abwickelbaren Fläche stellt eine Masse vor, deren Stoff in zwei coexistirende Phasen getheilt ist, welche durch die Enden der in der Figur durch diesen Punkt gehenden Geraden dargestellt werden. Ein Punkt in der Primitivfläche stellt natürlich eine homogene Masse dar.

Um die Wirkung einer Temperaturänderung bei constantem Druck auf die Beschaffenheit der Fläche der zerstreuten Energie kennen zu lernen, müssen wir wissen, ob Wärme verbraucht oder entwickelt wird, wenn die Masse aus der Phase, die durch den Punkt D in der Primitivfläche dargestellt wird, in den aus den Phasen A, B und C gebildeten zusammengesetzten Zustand, der durch denselben Punkt D dargestellt wird, übergeht. Ist das erste der Fall, so wird eine Temperatursteigerung eine Trennung des Blattes (D) (d. h. des Blattes der Primitivfläche, zu welcher der Punkt D gehört,) von der Berührungsebene der drei anderen Blätter hervorbringen, so dass es über dieser zu liegen kommt, und eine Temperaturniedrigung wird das Blatt (D) durch die Berührungsebene der anderen Blätter durchtreten lassen. Dieselben Wirkungen werden durch die entgegengesetzte Temperaturänderung hervorgebracht, wenn beim Uebergang der Masse aus dem homogenen in den obenerwähnten Zustand Wärme entwickelt wird.

Gleicherweise müssen wir, um die Wirkung einer Druckänderung bei constanter Temperatur zu ermitteln, wissen, ob das Volum der homogenen durch D dargestellten Phase grösser oder kleiner ist, als das Volum derselben Masse, wenn sie in Phasen A, B und C getheilt ist. Nimmt die homogene Phase das grössere Volum ein, so wird die Druckzunahme die Trennung des Blattes (D) von der Berührungsebene der anderen Blätter bewirken, und eine Druckverminderung wird Ursache geben, dass ein Theil des Blattes (D) durch die Berührungsebene hindurchtritt. Und dieselben Wirkungen werden durch die entgegengesetzten Druckänderungen hervorgebracht werden, wenn die homogene Phase das kleinere Volum besitzt. Alles dies geht aus ganz denselben Betrachtungen hervor, wie sie in dem analogen Fall für zwei Bestandtheile angestellt wurden.

Wenn nun das Blatt (D) sich über die Berührungslinie erhebt, so wird das allgemeine Aussehen der Fläche zerstreuter Energie dadurch nicht geändert, ausser dass der Punkt D verschwindet. Tritt aber das Blatt (D) durch die Berührungsebene der anderen Blätter nach unten, so wird die Fläche der zerstreuten Energie die in Fig. 3 angedeutete Gestalt annehmen. Sie wird Theile der vier Blätter der

Primitivfläche, Theile der sechs abwickelbaren Flächen, welche durch das Abrollen von Ebenen doppelter Berührung auf je zwei dieser Blätter gebildet werden, und Theile der Ebene dreifacher Berührung von je drei Blättern, unter denen stets das Blatt (D) vorkommt, enthalten.

[182] Können dagegen die Berührungspunkte mit der Ebene vierfacher Berührung so verbunden werden, dass sie ein Vierseit ABCD (Fig. 4) ohne einspringenden Winkel bilden, so wird die Fläche

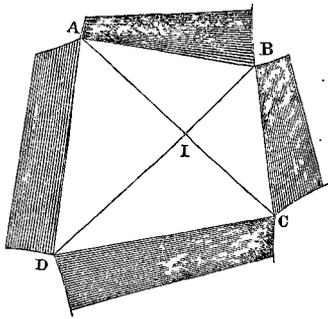


Fig. 4.

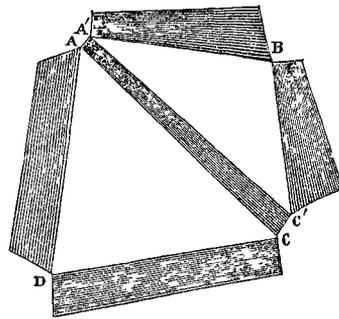


Fig. 5.

der zerstreuten Energie dieses ebene Vierseit einschliessen, ferner die Theile der vier Blätter der Primitivfläche, welche von jenem berührt werden, und endlich Theile der vier abwickelbaren Flächen, welche durch Ebenen doppelter Berührung gebildet werden, die auf den vier den Seiten des Vierseits entsprechenden Paaren der Blätter abrollen. Um die allgemeine Wirkung einer Temperaturänderung auf die Fläche der zerstreuten Energie zu bestimmen, wollen wir die zusammengesetzten Zustände betrachten, welche durch den Durchschnittspunkt I der Diagonalen des Vierseits dargestellt werden. Unter diesen Zuständen, (welche sich alle auf dieselbe Art und Menge des Stoffes beziehen) befindet sich einer, welcher aus den Phasen A und C, und ein anderer, welcher aus den Phasen B und D zusammengesetzt ist. Ist nun die Entropie in dem ersten dieser Zustände grösser als im zweiten (d. h. wird Wärme bei dem Uebergang aus dem ersten Zustande in den zweiten bei constanter Temperatur und constantem Druck vom Körper ausgegeben), was wir ohne Einbusse an Allgemeinheit annehmen können, so wird eine Erhöhung der Temperatur bei constantem Druck die Ebenen dreifacher Berührung zu (B), (D), (A) und zu (B), (D), (C) veranlassen, sich über die Ebenen dreifacher Berührung zu (A), (C), (B) und zu (A), (C), (D) in der Nachbarschaft

des Punktes I zu erheben. Hierdurch wird die Fläche der zerstreuten Energie die in Fig. 5 angedeutete Gestalt annehmen, in welcher sich zwei ebene Dreiecke und fünf abwickelbare Flächen neben den Theilen der ursprünglichen Blätter befinden. Eine Verminderung der Temperatur wird eine verschiedene aber völlig analoge Gestalt der Fläche zerstreuter Energie ergeben. Das Viereck ABCD wird in diesem Falle in zwei Dreiecke längs dem Durchmesser BD zerfallen. Die durch [183] Aenderung des Druckes hervorgebrachte Wirkung, während die Temperatur constant bleibt, ist natürlich der eben beschriebenen ähnlich. Durch Betrachtung des Unterschiedes der Volume anstatt des der Entropie der beiden durch den Punkt I in der Ebene vierfacher Berührung dargestellten Zustände können wir zwischen den Wirkungen einer Vermehrung oder Verminderung des Druckes unterscheiden.

Es muss bemerkt werden, dass die Berührung der Ebene vierfacher Berührung mit der Primitivfläche sowohl in einzelnen Punkten wie an Curven in derselben stattfinden kann. Ebenso können auch im Falle zweier Bestandtheile die Berührungen der dreifachen Tangente in einzelnen Punkten, die der Primitivecurve angehören, stattfinden. Derartige Fälle brauchen nicht besonders behandelt zu werden, da die nothwendigen Aenderungen in den vorhergegangenen Darlegungen in ihren Anwendungen auf derartige Fälle ganz evident sind. In den noch übrigen Darlegungen dieser geometrischen Methode wird es im Allgemeinen dem Leser überlassen bleiben, in ähnlichen Fällen die nöthigen Einschränkungen und Abänderungen zu machen.

Die nothwendige Bedingung bezüglich gleichzeitiger Aenderungen von Temperatur und Druck, dass vier coexistente Phasen aus drei Bestandtheilen, oder drei coexistente Phasen aus zwei Bestandtheilen möglich bleiben, ist schon früher auf rein analytischem Wege abgeleitet worden (Vgl. Gleichung (129).)

Wir wollen nun den Fall zweier coexistenter Phasen von gleicher Zusammensetzung betrachten, und zwar zunächst, wenn die Zahl der Bestandtheile zwei ist. Die coexistenten Phasen werden, wenn jede von ihnen in Bezug auf die Zusammensetzung veränderlich ist, durch einen Berührungspunkt zweier Curven dargestellt werden. Im Allgemeinen wird mit Ausnahme des Berührungspunktes eine der Curven oberhalb der anderen liegen; wenn daher Druck und Temperatur constant bleiben, so kann eine der Phasen in der Zusammensetzung sich nicht ändern, ohne unstabil zu werden, während die andere Phase beständig bleibt, welcher ihrer Bestandtheile auch zunehmen mag. Durch Aenderung der Temperatur oder des Druckes

können wir die obere Curve zum Schnitt mit der unteren bringen, oder sich relativ über sie vollständig erheben lassen. (Indem wir die Volume oder die Entropieen der beiden coexistirenden Phasen vergleichen, können wir leicht bestimmen, welches Ergebniss durch eine Steigerung der Temperatur oder des Druckes hervorgebracht wird.) Daher bilden die Temperaturen und Drucke, bei welchen zwei coexistirende Phasen dieselbe Zusammensetzung haben, die Grenzen der Temperaturen und Drucke, bei welchen solche coexistirende Phasen möglich sind. Es ist zu bemerken, dass wenn wir diese Grenze von Temperatur und Druck überschreiten, das Paar der coexistirenden Phasen nicht einfach unstabil wird, wie die Paare oder Triaden coexistirender Phasen, welche wir früher betrachtet haben, sondern es hört die Existenz irgend eines Paares coexistirender Phasen auf. Das gleiche Ergebniss ist schon analytisch auf [184] Seite 118 erhalten worden. An der Seite der Grenze aber, wo coexistente Phasen möglich sind, wird es bei gleichen Werthen von t und p zwei Paare coexistenter Phasen geben, wie aus Fig. 6 ersichtlich ist. Stellt die Curve AA' Dampf und BB' Flüssigkeit dar, so kann eine Flüssigkeit B in Berührung mit dem Dampf A , und (bei demselben Druck und derselben Temperatur) eine Flüssigkeit B' in Berührung mit einem Dampfe A' bestehen. Vergleichen wir diese Phasen bezüglich ihrer Zusammensetzung, so sehen wir, dass in einem Fall der Dampf reicher an einem bestimmten Antheil ist, als die Flüssigkeit, im anderen Falle ärmer. Wenn daher diese Flüssigkeiten zum Sieden gebracht werden, so wird die Wirkung auf ihre Zusammensetzung entgegengesetzt sein. Wenn das Sieden unter constantem Drucke fortgesetzt wird, so wird die Temperatur in dem Maasse steigen, als die Flüssigkeiten sich in ihrer Zusammensetzung nähern, und die Curve BB' wird relativ zu AA' sich erheben, bis die Curven sich berühren, wo sowohl die Flüssigkeiten, wie die Dämpfe, welche sie entwickeln, identisch werden. Alsdann wird der Dampf in der Zusammensetzung sowie in dem Werthe von ζ für die Masseneinheit mit der Flüssigkeit übereinstimmen. Wenn aber die Curve BB' (mit der grösseren Krümmung) den Dampf und AA' die Flüssigkeit darstellt, so wird die Wirkung des Siedens dahin gehen, dass die Flüssigkeiten A und A' mehr und mehr in der Zusammensetzung verschieden werden. In diesem Falle wird die durch die Figur dargestellte Beziehung für eine Temperatur gelten, welche über der liegt, bei welcher (bei demselben Druck) die Curven einander berühren.

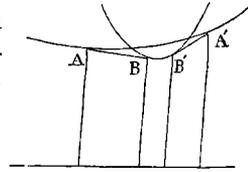


Fig. 6.

Haben zwei coexistirende Phasen mit drei Bestandtheilen gleiche Zusammensetzung, so werden sie durch den Berührungspunkt zweier Blätter der Primitivfläche dargestellt. Wenn sich diese Blätter im Berührungspunkt nicht schneiden, so ist der Fall dem eben betrachteten sehr ähnlich. Das obere Blatt stellt abgesehen vom Berührungspunkt uninstabile Phasen dar. Werden Temperatur und Druck so geändert, dass ein Theil des oberen Blattes das untere durchdringt, so werden die Berührungspunkte einer auf beiden abrollenden Ebene doppelter Berührung eine geschlossene Curve auf jedem bilden und die Fläche zerstreuter Energie wird einen Theil von jedem Blatte der Primitivfläche vereinigt durch eine ringförmige abwickelbare Fläche enthalten.

Stellt das Blatt mit grösserer Krümmung Flüssigkeit und das andere Dampf dar, so wird die Siedetemperatur für irgend einen gegebenen Druck ein Maximum und der Dampfdruck für irgend eine gegebene Temperatur ein Minimum sein, wenn die Flüssigkeit und der Dampf, welche coexistiren, dieselbe Zusammensetzung haben.

Wenn aber die für die Temperatur und den Druck, bei welchen die coexistirenden Phasen die gleiche Zusammensetzung haben, construirten Blätter [185] in ihrem Berührungspunkt sich schneiden, so wird die ganze Primitivfläche, von unten gesehen, im Allgemeinen vier vertiefte Furchen zeigen; an jeder kann eine abwickelbare Fläche durch Abrollen einer Ebene doppelter Berührung gebildet werden. Die verschiedenen Theile der Fläche zerstreuter Energie in der Nähe des Berührungspunktes sind in Fig. 7 dargestellt. ATB,

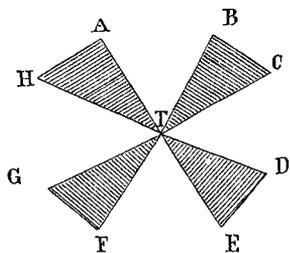


Fig. 7.

ETF sind Theile des einen Blattes der Primitivfläche, CTD, GTH Theile des anderen. Dieselben sind durch die abwickelbaren Flächen BTC, DTE, FTG, HTA vereinigt. Nun können durch geeignete Änderungen von Druck und Temperatur beliebig jedes Blatt der Primitivfläche relativ zum anderen sinken lassen. Sinkt das Blatt, zu welchem ATB, ETF gehören, so fließen diese Theile der Fläche zerstreuter Energie in eins zusammen, ebenso die abwickelbaren Flächen BTC, DTE sowie FTG, HTA. (Die Linien CTD, BTE, ATE, HTG werden sich von einander bei T trennen, indem jede eine kontinuierliche Curve bildet.) Sinkt dagegen das Blatt der Primitivfläche, zu welchem CTD und GTH gehören, so werden diese Theile in der Fläche zerstreuter Energie verschmelzen, und ebenso die abwickelbaren Flächen BTC, ATH und DTE, FTG.

Offenbar ist dies nicht ein Fall maximaler oder minimaler Tem-

peratur für coexistirende Phasen unter constantem Druck, oder von maximalem oder minimalem Druck für coexistirende Phasen bei constanter Temperatur.

Ein anderer Fall von Interesse ist der, wenn die Zusammensetzung einer von drei coexistirenden Phasen derartig ist, dass sie durch Verbindung der beiden anderen hervorgebracht werden kann. In diesem Falle muss die Primitivfläche eine und dieselbe Ebene in drei Punkten berühren, welche in einer Geraden liegen. Wir wollen die Theile der Primitivfläche, zu welchen diese Punkte gehören, als die Blätter (A), (B) und (C) bezeichnen, wobei (C) zwischen den beiden anderen liegen soll. Das Blatt (C) berührt offenbar die abwickelbare Fläche, welche auf (A) und (B) gebildet wird, und kann diese an dem Berührungspunkt durchschneiden oder nicht. Thut es dies nicht, so muss es oberhalb der abwickelbaren Fläche liegen (ausser wenn es Zustände darstellt, welche in Bezug auf stetige Aenderungen unstabil sind) und die Fläche zerstreuter Energie wird Theile der Primitivblätter (A) und (B), die abwickelbare Fläche zwischen ihnen und den einzelnen Punkt des Blattes C, in welchem dieses die abwickelbare Fläche trifft, enthalten. Wird nun die Temperatur oder der Druck so geändert, dass das Blatt (C) sich über die [186] auf den Blättern (A) und (B) gebildete abwickelbare Oberfläche erhebt, so wird die Fläche zerstreuter Energie in ihrem allgemeinen Aussehen nur durch das Verschwinden des einzelnen Punktes des Blattes (C) geändert werden. Wird aber die Temperatur oder der Druck so geändert, dass ein Theil des Blattes C die abwickelbare Fläche durchschneidet, welche auf (A) und (B) gebildet ist, so wird die Fläche zerstreuter Energie

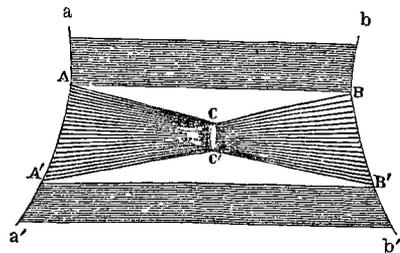


Fig. 8.

die in Fig. 8 angedeutete Gestalt annehmen. Sie wird zwei ebene Dreiecke ABC und A'B'C', einen Theil beider Blätter (A) und (B), welche in der Figur durch die Räume links von der Linie aAA'a' und rechts von der Linie bBB'b' dargestellt sind, einen kleinen Theil CC' des Blattes (C) und abwickelbare Flächen enthalten, welche auf diesen Blättern, paarweise genommen, gebildet sind, nämlich ACC'A', BCC'B', aABb, a'A'B'b', von denen die beiden letzteren verschiedene Theile derselben Fläche sind.

Falls aber, wenn die Primitivfläche für solche Werthe von Temperatur und Druck construirt worden ist, dass sie mit einer Ebene

drei Berührungspunkte in derselben Geraden hat, das Blatt (C) (welches die mittlere Lage einnimmt) an seinem Berührungspunkte mit der Ebene dreifacher Berührung die abwickelbare Fläche schneidet, welche auf den anderen beiden Blättern (A) und (B) gebildet wird, so wird die Fläche zerstreuter Energie diese abwickelbare Fläche nicht enthalten, sondern aus Theilen der drei Primitivblätter nebst zwei auf (A) und (C) sowie (B) und (C) gebildeten abwickelbaren Flächen bestehen. Diese abwickelbaren Flächen treffen in dem Berührungspunkt von C mit der Ebene dreifacher Berührung zusammen, indem sie den Theil dieses Blattes, der zur Ebene zerstreuter Energie gehört, in zwei Theile trennen. Wird nun Temperatur oder Druck so geändert, dass das Blatt C relativ zu der auf (A) und (B) gebildeten abwickelbaren Fläche sinkt, so wird die einzige Aenderung in der allgemeinen Gestalt der Fläche zerstreuter Energie die sein, dass die abwickelbaren auf (A) und (C) sowie auf (B) und (C) gebildeten Flächen sich von einander trennen, und die beiden Theile des Blattes C zusammenfließen. Eine entgegengesetzte Aenderung der Temperatur oder des Druckes wird eine [187] Fläche zerstreuter Energie von der

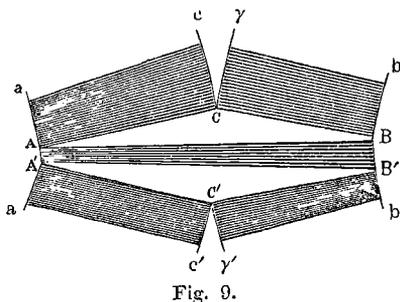


Fig. 9.

in Fig. 9 dargestellten Form geben, welche zwei ebene, zu den Ebenen dreifacher Berührung gehörige Dreiecke ABC , $A'B'C'$, ferner einen Theil des Blattes (A) links von der Linie $aAA'a'$, einen Theil des Blattes (B) rechts von der Linie $bBB'b'$, zwei getrennte Theile $cC\gamma$ und $c'C'\gamma'$ des Blattes (C), zwei getrennte Theile $aACc$ und $a'A'C'c'$ der abwickelbaren Fläche an (A) und (C), zwei getrennte Theile $bBC\gamma$ und $b'B'C'\gamma'$ der abwickelbaren Fläche an (B) und (C) und endlich den Theil $A'ABB'$ der abwickelbaren Fläche an (A) und (B) enthält.

Aus diesen geometrischen Beziehungen geht hervor, dass (im Allgemeinen) die Temperatur von drei coexistirenden Phasen ein Maximum oder Minimum für constanten Druck, und der Druck von drei coexistirenden Phasen ein Maximum oder Minimum für constante Temperatur ist, wenn die Zusammensetzung der drei coexistirenden Phasen der Bedingung entspricht, dass eine von ihnen durch Verbindung der beiden anderen gebildet werden kann. Auf S. 119 ist dasselbe Ergebniss analytisch abgeleitet worden.

Die vorstehenden Beispiele reichen völlig aus, um den Gebrauch der m - ζ -Flächen und -Curven zu erläutern. Die physikalischen Eigen-

schaften, welche sich aus der Fläche zerstreuter Energie ableiten lassen, sind nur gelegentlich erwähnt worden, weil sie oft sehr viel deutlicher aus der Zeichnung zu entnehmen als in Worten darzustellen sind. Es ist zu bemerken, dass die Kenntniss der Linien, welche die verschiedenen Theile der Fläche zerstreuter Energie trennen, sowie die Richtung der geradlinigen Elemente der abwickelbaren Flächen in ihrer Projektion auf die X - Y -Ebene auch ohne Kenntniss der Form der m - ζ -Fläche im Raum ausreichend ist, um (bezüglich der Menge und Zusammensetzung der entstehenden Massen) die Verbindungen und Trennungen der Stoffe sowie die Aenderungen ihrer Aggregatzustände zu bestimmen, welche eintreten, wenn die Stoffe den Temperaturen und Drucken ausgesetzt werden, auf welche sich die projicirten Linien beziehen, vorausgesetzt dass solche Umwandlungen nicht durch passive Widerstände gegen Aenderungen verhindert werden.

Kritische Phasen.

Durch Versuche hat sich ergeben, dass die Aenderungen zweier coexistirender Zustände desselben Stoffes in einzelnen Fällen einseitig durch einen Endzustand begrenzt werden, in welchem die Unterscheidung der coexistirenden Zustände verschwindet¹⁾. Dieser Zustand ist der kritische Zustand genannt worden. Aehnliche Eigenschaften können sich unzweifelhaft an Verbindungen von veränderlicher Zusammensetzung zeigen, ohne dass Aenderungen der Temperatur oder des [188] Druckes stattfinden. Denn wenn bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck zwei Flüssigkeiten eine beständige Mischung in einem beliebigen Verhältniss $m_1 : m_2$ zu bilden vermögen, welches kleiner als a ist, und in beliebigen anderen Verhältnissen, welche grösser als b sind, wo a und b die Werthe dieses Verhältnisses für coexistirende Phasen darstellen, wobei jede derselben mit einer dritten Flüssigkeit in allen Verhältnissen ein stabiles Gemisch bilden kann, und kleine Mengen der einen oder anderen gleichfalls mit einer grossen Menge der dritten Flüssigkeit sich zu stabilen Gemengen zu vereinigen vermögen, so kann man leicht sehen, dass zwei coexistirende Mischungen der drei Flüssigkeiten bei unveränderten Werthen von Temperatur und Druck in ihrer Zusammensetzung so geändert werden können, dass sie aus anfänglichen Phasen, in denen die Menge der dritten Flüssigkeit Null ist, zu solchen übergeführt werden können, bei welchen der Unterschied beider Phasen verschwindet.

1) Vgl. Dr. Andrews, On the continuity of the gaseous and liquid states of matter. Phil. Trans. 159, 575.

Wir können im Allgemeinen eine kritische Phase als eine solche definiren, in welcher der Unterschied zwischen coexistirenden Phasen verschwindet. Wir können voraussetzen, dass die Phasen bezüglich stetiger Aenderungen stabil sind, denn wenn auch angenommen werden kann, dass einigermaßen ähnliche Beziehungen auch in Bezug auf Phasen, welche für stetige Aenderungen unstabil sind, bestehen mögen, so würde doch die Untersuchung solcher Fälle ohne Interesse sein. Wenn aber die coexistirenden Phasen und die kritische Phase nur in Bezug auf die mögliche Bildung von Phasen unstabil sind, welche völlig von der kritischen Phase und den angrenzenden Phasen verschieden sind, so wird die Möglichkeit solcher Aenderungen die Beziehung zwischen den kritischen und den angrenzenden Phasen in keiner Hinsicht beeinflussen, wenn sie auch die experimentelle Verwirklichung der betrachteten Phasen verhindern mag. Der Kürze wegen werden in der nachfolgenden Untersuchung solche Phasen stabil genannt werden, wenn sie nur bezüglich der Bildung von Phasen unstabil sind, welche von denen in der Nachbarschaft der kritischen Phase vollkommen verschieden sind.

Wir wollen zunächst die Anzahl der unabhängigen Veränderungen in Betracht ziehen, deren eine kritische Phase, die eine solche bleiben soll, fähig ist. Bezeichnen wir mit n die Anzahl der unabhängig veränderlichen Bestandtheile, so wird ein Paar coexistirender Phasen n unabhängiger Veränderungen fähig sein, welche durch die Variationen von n Grössen aus $t, p, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$ ausgedrückt werden können. Beschränken wir diese Aenderungen, indem wir $n - 1$ von den Grössen die constanten Werthe ertheilen, die sie für eine bestimmte kritische Phase besitzen, so erhalten wir eine lineare¹⁾ Reihe von Paaren coexistirender Phasen, welche durch die kritische geschlossen werden. Aendern wir nun unendlich wenig den Werth dieser $n - 1$ Grössen, so erhalten wir für die neue Gruppe der als constant angesehenen Werthe eine neue lineare Reihe von Paaren coexistirender Phasen. Jedem Paare coexistirender Phasen in der ersten Reihe muss nun ein Paar von Phasen in [189] der zweiten Reihe entsprechen, welche unendlich wenig von dem Paar der ersten Reihe verschieden sind, und umgekehrt, und daher muss auch die zweite Reihe von coexistirenden Phasen mit einer kritischen Phase schliessen, welche von der ersten verschieden, aber nur unendlich wenig verschieden ist. Wir sehen daher, dass wenn wir willkürlich die Werthe von beliebigen $n - 1$

¹⁾ Der Ausdruck soll eine Reihe bezeichnen, welche nur einen Grad der Ausdehnung besitzt.

der durch eine kritische Phase bestimmten Grössen $t, p, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$ ändern, wir eine und nur eine kritische Phase für jede Gruppe der geänderten Werthe erhalten; d. h. eine kritische Phase ist $n - 1$ unabhängiger Variationen fähig.

Die Grössen $t, p, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$ haben dieselben Werthe in zwei coexistirenden Phasen, die Verhältnisse der Grössen $\eta, v, m_1, m_2, \dots, m_n$ dagegen sind in verschiedenen Phasen im Allgemeinen verschieden. Oder wenn wir der Bequemlichkeit wegen gleiche Volume der zwei Phasen vergleichen (wodurch wir an Allgemeinheit nichts einbüßen) so werden die Grössen $\eta, m_1, m_2, \dots, m_n$ im Allgemeinen bei coexistirenden Phasen verschiedene Werthe haben. Wenden wir dies auf coexistirende Phasen in unmittelbarer Nähe einer kritischen Phase an, so sehen wir, dass in der unmittelbaren Nachbarschaft einer kritischen Phase, wenn die Werthe von n Grössen $t, p, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$ (ebenso wie v) als constant angesehen werden, die Variationen jeder der übrigen im Verhältniss zu den Aenderungen der Grössen $\eta, m_1, m_2, \dots, m_n$ unendlich klein ist. Diese Bedingung, welche wir in der Form

$$\left(\frac{d\mu_n}{dm_n}\right)_{t, v, \mu_1, \dots, \mu_{n-1}} = 0 \quad (200)$$

schreiben können, charakterisirt, wie wir S. 135 gesehen haben, die Grenzen, welche stabile Phasen von instabilen für stetige Aenderungen trennt.

Geben wir in der That den Grössen $t, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{n-1}$ constante, durch ein Paar coexistirender Phasen bestimmte Werthe und der Grösse $\frac{m_n}{v}$ eine Reihe von Werthen, welche von dem kleineren Werth, welchen sie in den coexistirenden Phasen hat, bis zu dem grösseren zunimmt, so bestimmen wir eine Reihe von Phasen, welche die coexistirenden Phasen verbindet, in der irgendwo μ_n — da diese Grösse zwar gleiche Werthe für je zwei coexistirende Phasen, nicht aber denselben Werth in der ganzen Reihe aufweist (denn hätte sie denselben Werth, was theoretisch unwahrscheinlich ist, so wären alle Phasen coexistirend) — eine abnehmende Function von $\frac{m_n}{v}$, oder wenn v constant gesetzt wird, von m_n sein muss. Daher muss diese Reihe Phasen enthalten, welche für stetige Aenderungen instabil sind (Vergl. S. 132). Und da ein derartiges Paar coexistirender Phasen unendlich nahe der kritischen Phase gewählt werden kann, so müssen die (für stetige Aenderungen) unstabilen Phasen sich unbegrenzt dieser Phase nähern.

[190] Kritische Phasen besitzen bezüglich ihrer Stabilität für unstetige Aenderungen ähnliche Eigenschaften. Denn da jede stabile Phase,

welche eine coexistirende Phase besitzt, an der Grenze zwischen stabilen und unstabilen Phasen liegt, so muss dasselbe für jede stabile kritische Phase gelten. (Dasselbe kann bezüglich solcher kritischer Phasen ausgesprochen werden, welche für unstetige Aenderungen unstabil sind, wenn wir die Möglichkeit der besonderen Art unstetiger Aenderungen ausser Betracht lassen, in Bezug auf welche die kritische Phase unstabil ist.)

Die lineare Reihe von Phasen, welche man durch Ertheilung von constanten, in irgend einem Paar coexistirender Phasen vorkommenden Werthen an n von den Grössen $t, p, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$ erhält, besteht in dem Theil zwischen beiden coexistirenden Phasen aus unstabilen, ausserhalb derselben dagegen nach beiden Richtungen aus stabilen Phasen. Wenn daher eine kritische Phase so variirt wird, dass n von den Grössen $t, p, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$ constant bleiben, so wird sie sowohl für stetige wie für unstetige Aenderungen stabil sein. Daher ist μ_n eine zunehmende Function von m_n , wenn $t, v, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{n-1}$ constante, durch eine beliebige kritische Phase bestimmte Werthe haben. Da aber die Gleichung (200) für die kritische Phase gilt, so müssen für diese Phase auch die folgenden Bedingungen gelten

$$\left(\frac{d^2 \mu_n}{dm_n^2} \right)_{t, v, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{n-1}} = 0 \quad (201)$$

$$\left(\frac{d^3 \mu_n}{dm_n^3} \right)_{t, v, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_{n-1}} \geq 0 \quad (202)$$

Gilt das Zeichen der Gleichheit in der letzten Bedingung, so müssen weitere Bedingungen, betreffend die Differentialcoefficienten höherer Ordnung, befriedigt sein.

Die Gleichungen (200) und (201) können im Allgemeinen die Gleichungen der kritischen Phasen genannt werden. Es ist offenbar, dass nur zwei unabhängige Gleichungen dieses Charakters existiren, da die kritische Phase $n - 1$ unabhängiger Variationen fähig ist.

Wir sind indessen nicht vollkommen sicher, dass die Gleichung (200) durch eine kritische Phase befriedigt wird. Denn es ist möglich, dass der Nenner des Bruches ebenso wie der Zähler bei einer unendlich kleinen Aenderung der Phase, wobei die angegebenen Grössen constant bleiben, beide gleich Null werden. In solch einem Falle können wir das Zeichen n auf einen anderen Bestandtheil beziehen, oder wir können einen anderen Differentialquotienten von derselben allgemeinen Form (wie solche S. 135 als charakteristisch für die Grenzen der Stabilität bezüglich stetiger Aenderungen erörtert worden sind) benutzen, indem wir in (201) und (202) die entsprechenden Veränder-

ungen vornehmen. Für eine vollständig strenge Methode ist es aber vortheilhaft [191], $\eta, v, m_1, m_2, \dots, m_n$ als unabhängig Veränderliche zu benutzen. Die Bedingung, dass die Phase geändert wird, ohne dass eine der Grösse $t, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$ eine Aenderung erfährt, wird dann durch die Gleichung

$$R_{n+1} = 0 \tag{203}$$

ausgedrückt werden, wo R_{n+1} dieselbe Determinante, wie auf S. 133 bezeichnet. Um die zweite für die kritische Phase charakteristische Gleichung zu erhalten, beachten wir, dass, da eine kritische Phase nicht unstabil werden kann, wenn sie so variirt wird, dass n von den Grössen $t, p, \mu_1, \mu_2, \dots, \mu_n$ constant bleiben, das Differential von R_{n+1} für constantes Volum, nämlich

$$\frac{dR_{n+1}}{d\eta} d\eta + \frac{dR_{n+1}}{dm_1} dm_1 \dots + \frac{dR_{n+1}}{dm_n} dm_n \tag{204}$$

nicht negativ werden kann, wenn n von den Gleichungen (172) erfüllt sind. Auch kann es nicht positiv werden, da alsdann sein Werth durch Aenderung des Zeichens einer der Grössen $d\eta, dm_1$ etc. negativ gemacht werden könnte. Somit hat der Ausdruck (204) den Werth Null, wenn n von den Gleichungen (172) erfüllt sind. Dies kann durch die Gleichung

$$S = 0 \tag{205}$$

ausgedrückt werden, wo S eine Determinante bezeichnet, deren Glieder dieselben wie in R_{n+1} sind, mit Ausnahme einer einzigen Horizontalreihe, in welcher die Differentialcoefficienten aus (204) zu substituiren sind. In welcher Reihe diese Substitution ausgeführt worden sei, immer wird die Gleichung (205) ebenso wie (203) für alle kritischen Phasen ohne Ausnahme Geltung behalten.

Wählen wir als unabhängig Veränderliche $t, p, m_1, m_2, \dots, m_n$ und schreiben U für die Determinante

$$\begin{vmatrix} \frac{d^2 \zeta}{dm_1^2} & \frac{d^2 \zeta}{dm_2 dm_1} & \dots & \frac{d^2 \zeta}{dm_{n-1} dm_1} \\ \frac{d^2 \zeta}{dm_1 dm_2} & \frac{d^2 \zeta}{dm_2^2} & \dots & \frac{d^2 \zeta}{dm_{n-1} dm_2} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{d^2 \zeta}{dm_1 dm_{n-1}} & \frac{d^2 \zeta}{dm_2 dm_{n-1}} & \dots & \frac{d^2 \zeta}{dm_{n-1}^2} \end{vmatrix} \tag{206}$$

sowie V für die aus U durch Ersatz der Glieder einer Horizontallinie durch die Ausdrücke

$$\frac{dU}{dm_1}, \quad \frac{dU}{dm_2}, \quad \dots, \quad \frac{dU}{dm_{n-1}} \tag{207}$$

erhaltenen Determinante, so werden die Gleichungen der kritischen Phase sein

$$U = 0, \quad V = 0 \quad (208)$$

Aus der Definition der kritischen Phase folgt unmittelbar, dass eine unendlich kleine Aenderung des Zustandes einer Masse in einer derartigen Phase [192] die Masse veranlassen kann, den homogenen Zustand aufzugeben, falls sie im Zustande zerstreuter Energie verbleibt (d. h. in einem Zustande, in welchem die Zerstreung der Energie durch innere Vorgänge vollständig ist). In dieser Hinsicht ist eine kritische Phase einer Phase ähnlich, welche eine coexistirende besitzt, sie unterscheidet sich aber von dieser dadurch, dass die beiden Antheile, in welche die Masse beim Aufhören der Homogenität zerfällt, unendlich wenig von einander und von der ursprünglichen Phase verschieden sind, und dass im Allgemeinen keiner dieser Antheile unendlich klein ist. Betrachten wir die Aenderung der Masse als durch die Werthe von $d\eta$, dv , dm_1 , dm_2 , . . . dm_n bestimmt, so ist offenbar, dass die fragliche Aenderung die Homogenität der Masse aufheben wird, wenn der Ausdruck

$$\frac{dR_{n+1}}{d\eta}d\eta + \frac{dR_{n+1}}{dv}dv + \frac{dR_{n+1}}{dm_1}dm_1 \dots + \frac{dR_{n+1}}{dm_n}dm_n \quad (209)$$

einen negativen Werth hat. Denn wenn die Masse homogen bliebe, so würde sie wegen des negativen Werthes von R_{n+1} instabil werden. Daher wird jede so bestimmte Aenderung oder die entgegengesetzte (welche durch einen Wechsel der Vorzeichen von $d\eta$, dv , dm_1 , dm_2 , . . . dm_n bestimmt wird) die Masse heterogen werden lassen. Die Bedingung, welche bezüglich $d\eta$, dv , dm_1 , dm_2 , . . . dm_n erfüllt sein muss, damit weder die angedeutete, noch auch die entgegengesetzte Aenderung die Homogenität der Masse zerstört, ist durch die Setzung des obigen Ausdruckes gleich Null ausgesprochen.

Sehen wir aber die Aenderung im Zustande der Masse (die im Zustande zerstreuter Energie verbleibend angenommen wird) als durch willkürliche Werthe von $n + 1$ der Differentiale dt , dp , $d\mu_1$, dm_2 , . . . $d\mu_n$ bestimmt an, so wird der Fall gänzlich verschieden. Denn wenn die Masse aufhört heterogen zu sein, so wird sie aus zwei coexistirenden Phasen bestehen, und in der Anwendung auf diese werden nur n von den Grössen t , p , μ_1 , μ_2 , . . . μ_n unabhängig. Daher muss die Masse bei willkürlicher Aenderung von $n + 1$ dieser Grössen im Allgemeinen homogen bleiben.

Nehmen wir aber an, dass die Masse, statt im Zustande zerstreuter Energie zu verbleiben, homogen bleibt, so ist es leicht nach-

zuweisen, dass bestimmten Werthen von $n + 1$ der obigen Differentiale drei verschiedene Phasen entsprechen werden, von denen eine sowohl für stetige wie für unstetige Aenderungen stabil ist, während die zweite für erstere stabil, für letztere unstabil, und die letzte unstabil für beide ist.

Im Allgemeinen wird die lineare Reihe von Phasen, welche durch die Annahme derselben constanten Werthe von n von den Grössen p , t , μ_1 , μ_2 , \dots μ_n oder n beliebiger Funktionen derselben, die für eine kritische Phase gelten, gebildet wird, in der Nachbarschaft der kritischen Phase stabil sein. Wenn aber weniger [193] als n von diesen Grössen oder Funktionen derselben gleichzeitig mit einigen von den Grössen η , v , m_1 , m_2 , \dots m_n oder beliebigen Funktionen der letzteren gleiche Werthe, wie in der kritischen Phase haben, so dass sie eine lineare Reihe von Phasen bestimmen, so wird das Differential von R_{n+1} im Allgemeinen für solch eine Reihe von Phasen nicht Null werden, so dass im Allgemeinen ein Theil der Reihe unstabil sein wird.

Wir können diese Beziehung durch besondere Betrachtung der Fälle erläutern, in welchen $n = 1$ und $n = 2$. Befindet sich eine Masse von unveränderlicher Zusammensetzung in einem kritischen Zustande, so können wir ihr Volum constant halten, und ihre Homogenität durch Aenderung ihrer Entropie aufheben (d. h. durch Zuführung oder Entziehung von Wärme, — wahrscheinlich die letztere) oder wir können ihre Entropie constant halten und ihre Homogenität durch Aenderung ihres Volums zerstören; halten wir aber den Druck constant, so können wir ihre Homogenität durch thermische Wirkungen ebensowenig aufheben, wie bei constanter Temperatur durch irgend eine mechanische Wirkung.

Befindet sich eine Masse aus zwei unabhängig veränderlichen Bestandtheilen in einer kritischen Phase und es wird entweder ihr Druck oder ihr Volum constant gehalten, so kann ihre Homogenität durch Aenderung der Entropie oder der Temperatur aufgehoben werden. Oder die Homogenität kann bei constanter Entropie oder Temperatur durch eine Aenderung des Volums oder Druckes aufgehoben werden. In beiden Fällen wird vorausgesetzt, dass die Mengen der Bestandtheile ungeändert bleiben. Nehmen wir aber an, dass sowohl die Temperatur wie der Druck constant erhalten werden, so wird die Masse homogen bleiben, wie auch die Verhältnisse der Bestandtheile wechseln mögen. Oder, wenn eine Masse aus zwei coexistirenden Phasen besteht, von denen eine eine kritische Phase mit zwei unabhängig veränderlichen Bestandtheilen ist, und entweder die

Temperatur oder der Druck der Masse wird constant gehalten, so wird es nicht möglich sein, weder durch mechanische oder thermische Mittel, noch durch Aenderung der Mengen der Bestandtheile die kritische Phase in ein Paar coexistirender Phasen zu spalten, so dass die Masse in drei coexistirende Phasen zerfällt. Die Sätze dieses Paragraphen sowie die des vorigen gelten nur für unendlich kleine Aenderungen!).

[194] Ueber die Werthe der Potentiale, wenn die Menge eines Bestandtheiles sehr klein ist.

Wenden wir die Gleichung (97) auf eine homogene Masse an, welche zwei unabhängig veränderliche Bestandtheile S_1 und S_2 besitzt, und setzen wir t , p und m_1 constant, so erhalten wir

$$m_1 \left(\frac{d\mu_1}{dm_2} \right)_{t, p, m_1} + m_2 \left(\frac{d\mu_2}{dm_2} \right)_{t, p, m_1} = 0 \quad (210)$$

und daher für $m_2 = 0$ entweder

$$\left(\frac{d\mu_1}{dm_2} \right)_{t, p, m_1} = 0 \quad (211)$$

oder

$$\left(\frac{d\mu_2}{dm_2} \right)_{t, p, m_1} = \infty. \quad (212)$$

Welches nun auch die Zusammensetzung der betrachteten Masse sei, immer können wir den Stoff S_1 so wählen, dass die Masse allein aus diesem Stoff besteht, und in Bezug auf irgend einen anderen veränderlichen Bestandtheil $m_2 = 0$ ist. Gleichung (212) kann aber in dieser Form im Allgemeinen nicht gültig sein. Denn es kann leicht gezeigt werden (wie das in Bezug auf das Potential S. 110 und 111 geschehen ist), dass der Werth eines Differentialcoefficienten wie in (212) für eine gegebene Masse, wenn der Stoff S_2 (auf welchen m_2 und μ_2 sich beziehen) bestimmt ist, unabhängig von dem besonderen Stoff ist, welchen wir als den anderen Bestandtheil der Masse ansehen mögen; so dass, wenn Gleichung (212) gültig ist, falls der mit S_1 bezeichnete Stoff so gewählt ist, dass $m_2 = 0$ wird, sie auch ohne eine solche Einschränkung gültig sein müsste, was im Allgemeinen nicht der Fall sein kann.

In der That ist es leicht unmittelbar zu beweisen, dass die Gleichung (211) für jede Phase gelten wird, welche für stetige Aende-

1) Ein kurzer Abriss einer Abhandlung von Hr. Duclaux, Sur la séparation des liquides mélangés, etc. (welcher zur Kenntniss des Autors erst nach Drucklegung des Obigen gelangte) befindet sich in C. r. 81, 815. 1875.

rungen des Zustandes stabil, und in welcher $m_2 = 0$ ist, vorausgesetzt, dass m_2 ebensowohl negative wie positive Werthe annehmen kann. Denn nach (171) ist μ_1 für alle Phasen mit dieser Art von Stabilität eine wachsende Funktion von m_1 , wenn t , p und m_2 als constant angesehen werden. Daher wird μ_1 seinen grössten Werth haben, wenn die Masse völlig aus S_1 besteht, d. h. wenn $m_2 = 0$ ist. (Dies geht auch aus der geometrischen Darstellung der Potentiale in der m - ζ -Curve hervor. Vgl. S. 143.)

Kann aber m_2 nur positive Werthe annehmen, so können wir aus den vorstehenden Betrachtungen nur schliessen, dass der Werth des Differentialcoefficienten in (211) nicht positiv sein kann. Betrachten wir auch die physikalische Bedeutung dieses Falles, d. h. dass eine Zunahme von m_2 die [195] Hinzufügung eines Stoffes zu der betrachteten Masse bedeutet, welcher vorher in derselben nicht enthalten war, so ergibt sich gleichfalls kein Grund für die Annahme, dass dieser Differentialcoefficient im Allgemeinen den Werth Null hat. Um uns eine Vorstellung zu bilden, nehmen wir an, dass S_1 Wasser und S_2 ein Salz (ob wasserfrei oder theilweise gewässert) bedeutet. Die Hinzufügung von Salz zu Wasser, welches sich vorher in einem Zustande des Gleichgewichts mit Dampf oder Eis befand, wird die Möglichkeit eines solchen Gleichgewichts bei gleicher Temperatur und gleichem Druck aufheben. Die Flüssigkeit wird das Eis auflösen oder den Dampf verdichten, wenn diese mit ihr unter solchen Umständen in Berührung gebracht werden, woraus hervorgeht, dass μ_1 (das Potential des Wassers in der flüssigen Masse) durch die Zufügung des Salzes vermindert worden ist, wenn Temperatur und Druck constant geblieben sind. Nun scheint a priori kein Grund für die Annahme vorzuliegen, dass das Verhältniss dieser Verminderung des Potentials des Wassers zu der Menge des hinzugefügten Salzes mit dieser Menge Null wird. Wir sollten eher erwarten, dass eine derartige Wirkung für kleine Mengen des Salzes proportional ihrer Ursache sein wird, d. h. dass der Differentialcoefficient in (211) für einen unendlich kleinen Werth von m_2 einen endlichen negativen Werth zeigen wird. Dass dies für zahlreiche wässrige Salzlösungen der Fall ist, geht deutlich aus den Versuchen von Wüllner¹⁾ über den Dampfdruck solcher Lösungen und von Rüdorff²⁾ über die Temperatur, bei welcher in ihnen Eis gebildet wird, hervor; und bevor wir den experimentellen Nachweis haben, dass es zahlreiche Fälle

1) Pogg. Ann. 103, 529. 1858; 105, 85. 1858; 110, 564. 1860.

2) Pogg. Ann. 114, 63. 1861.

giebt, in welchen das Gegentheil richtig ist, scheint es nicht unbegründet zu sein, als allgemeines Gesetz anzunehmen, dass wenn m_2 den Werth Null hat und nicht negativ werden kann, der Differentialquotient in (211) einen endlichen negativen Werth haben wird, und dass daher Gleichung (212) richtig ist. Dieser Fall muss aber sorgfältig von dem unterschieden werden, dass m_2 negative Werthe annehmen kann, was auch durch eine Lösung von Salz in Wasser erläutert werden kann. Für diesen Zweck soll S_1 ein krystallisirbares Salzhydrat und S_2 Wasser bedeuten; wir betrachten eine Flüssigkeit, welche ausschliesslich aus S_1 besteht und sich bei einer Temperatur und unter einem Druck befindet, dass sie mit Krystallen von S_1 im Gleichgewicht ist. In solch einer Flüssigkeit würde eine Zuführung und eine Entziehung von Wasser in gleicher Weise die Krystalle von S_1 zur Auflösung veranlassen, was erfordert, dass der Differentialcoefficient in (211) für die bestimmte Phase der Flüssigkeit, bei welcher $m_2 = 0$ wird, den Werth Null annimmt.

Wir kehren zu dem Falle zurück, dass m_2 nicht negativ werden kann, und untersuchen ohne weitere Einschränkung in Bezug auf die Stoffe [196] S_1 und S_2 die Beziehung zwischen μ_2 und $\frac{m_2}{m_1}$ für constante Temperatur und constanten Druck, und für so kleine Werthe von $\frac{m_2}{m_1}$, dass dem Differentialcoefficient in (211) der gleiche Werth zugeschrieben werden kann, als wenn $m_2 = 0$ wäre, wenn dabei die Werthe von t , p und m_1 unverändert bleiben. Bezeichnen wir diesen Werth des Differentialcoefficienten mit $\frac{-A}{m_1}$, so wird der Werth von A positiv und unabhängig von m_1 sein. Vermöge (210) haben wir alsdann für kleine Werthe von $\frac{m_2}{m_1}$

$$m_2 \left(\frac{d\mu_2}{dm_2} \right)_{t, p, m_1} = A \quad (213)$$

d. h.

$$\left(\frac{d\mu_2}{d \log m_2} \right)_{t, p, m_1} = A \quad (214)$$

Schreiben wir das Integral dieser Gleichung in der Gestalt

$$\mu_2 = A \log \frac{Bm_2}{m_1} \quad (215)$$

so werden B wie A positive Werthe haben, die nur vom Druck und von der Temperatur abhängen. Da diese Gleichung nur auf solche Fälle Anwendung findet, in denen der Werth von m_2 im Vergleich zu m_1 sehr klein ist, so können wir $\frac{m_1}{v}$ als constant für constante Temperaturen und Drucke ansehen und demnach schreiben

$$\mu_2 = A \log \frac{Cm_2}{v} \tag{216}$$

wo C eine positive, nur von Temperatur und Druck abhängige Grösse ist.

Wir haben bisher die Zusammensetzung des Körpers nur als in Bezug auf zwei Bestandtheile veränderlich angesehen. Die Entwicklung wird aber in keiner Weise ungiltig, wenn wir annehmen, dass die Zusammensetzung des Körpers auch anderen Variationen unterliegen könne. Nur werden in diesem Falle die Grössen A und C nicht nur Functionen der Temperatur und des Druckes, sondern auch der Grössen sein, welche die Zusammensetzung des Stoffes ausdrücken, aus welchem neben S_2 der Körper besteht. Sind die Mengen eines anderen Bestandtheils ausser S_2 sehr klein (im Verhältniss zu den Mengen der anderen), so ist die Annahme naheliegend, dass der Werth von μ_2 und daher die Werthe von A und C nahezu dieselben sein werden, als wenn diese Bestandtheile nicht zugegen wären.

[197] Wenn daher die unabhängig veränderlichen Bestandtheile eines Körpers $S_a, \dots S_g$ und $S_h \dots S_k$ und die Mengen der letzteren sehr klein im Verhältniss zu den Mengen der ersteren sind, und auch nicht negative Werthe annehmen können, so können wir annähernd die Werthe der Potentiale von $S_a, \dots S_k$ durch Gleichungen (die natürlich mit derselben Unsicherheit behaftet sind, wie die gemachten Annahmen) von der Gestalt

$$\mu_h = A_h \log \frac{C_h m_h}{v} \tag{217}$$

$$\mu_k = A_k \log \frac{C_k m_k}{v} \tag{218}$$

darstellen, wo $A_h, C_h \dots A_k, C_k$ Functionen von Druck, Temperatur und den Verhältnissen der Grössen $m_a, \dots m_g$ sind.

Wir werden weiter unten, wo wir zu der Betrachtung der Eigenschaften der Gase gelangen, sehen, dass diese Gleichungen experimentell in einer sehr ausgedehnten Classe von Erscheinungen bestätigt werden können, so dass wir gute Gründe für die Annahme haben,

dass sie ein allgemeines Gesetz betreffs der Grenzwerte der Potentiale darstellen ¹⁾).

Ueber gewisse Punkte bezüglich der Molecularconstitution der Körper.

Es geschieht nicht selten, dass die Zahl näherer Bestandtheile eines Körpers, welche als unabhängig veränderliche angesehen werden müssen, grösser ist als die Zahl der Bestandtheile, welche ausreichend sind, um seine endgültige Zusammensetzung auszudrücken. Dies ist beispielsweise, wie auf S. 77 bemerkt wurde, bei einem Gemenge aus Wasserdampf, freiem Sauerstoff und freiem Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur der Fall. Dieser Fall kann durch die Existenz von drei Arten von Molekeln in der gasförmigen Masse, nämlich von Molekeln aus Sauerstoff, Wasserstoff und einer Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff erklärt werden. In anderen Fällen, welche im Prinzip völlig gleich sind, nehmen wir eine grössere Anzahl von verschiedenen zusammengesetzten Molekeln an, und die Beziehung zwischen [198] ihnen kann verwickelter sein. Andere Fälle werden durch Molekeln erklärt, welche sich in Bezug auf die Menge der Materie, welche sie enthalten, unterscheiden, nicht aber in Bezug auf die Art derselben und das Verhältniss der verschiedenen Arten. In noch anderen Fällen scheint es verschiedene Arten von Molekeln zu geben, welche sich weder in der Art noch der Menge der Stoffe, welche sie enthalten, unterscheiden, sondern nur in der Art, wie sie constituirt sind. Was bei den angeführten Fällen wesentlich erscheint, ist, dass eine bestimmte Zahl einer oder einiger Arten von Molekeln äquivalent einer bestimmten Zahl einer anderen Art oder anderer Arten sein soll, was die Natur und Menge der Materie betrifft, welche sie zusammen enthalten, während doch die ersteren nie in die letzteren innerhalb des betrachteten Körpers übergehen, ebensowenig wie die letzteren in die ersteren, wie auch das Verhältniss der Anzahl der verschiedenen Arten Molekeln, oder die Zusammensetzung des Körpers in anderer Hin-

¹⁾ Der Leser wird nicht verfehlen zu bemerken, dass die Bedingungen für das Gleichgewicht verschiedener in Berührung stehender Massen sehr vereinfacht werden würden, wenn wir die Allgemeinheit dieses Gesetzes annehmen dürften. Denn da das Potential für einen Stoff, der nur ein möglicher Bestandtheil (vgl. S. 77) ist, stets den Werth $-\infty$ hat, so könnte der Fall, dass das Potential eines Stoffes in einer Masse, wo er nur ein möglicher Bestandtheil ist, einen grösseren Werth hat, als in einer Masse, wo er ein wirklicher Bestandtheil ist, nie eintreten, und die Bedingungen (22) und (51) könnten mit dem Gleichheitszeichen dargestellt werden, ohne dass für den Fall möglicher Bestandtheile eine Ausnahme eintritt.

sicht, oder endlich sein thermodynamischer Zustand, wie er durch Temperatur und Druck oder irgend welche zwei anderen passenden Veränderlichen bestimmt wird, geändert werden mag, vorausgesetzt allerdings, dass diese Aenderungen innerhalb gewisser Grenzen bleiben. So darf in dem oben gegebenen Beispiel die Temperatur nicht über eine gewisse Grenze gesteigert werden, wenn nicht die Molekeln des Sauerstoffs und Wasserstoffs sich in Wasser verwandeln sollen.

Die Unterschiede der Körper, welche von solchen Unterschieden der Constitution ihrer Molekeln herrühren, sind in Körpern, welche dieselbe Materie in demselben, z. B. durch Druck und Temperatur bestimmten thermodynamischen Zustande enthalten, stetiger Aenderung fähig, insofern als die Zahl der Molekeln der verschiedenen Arten geändert wird. Diese Verschiedenheiten lassen sich so von denen unterscheiden, welche durch die Art, in welcher die Molekeln zu messbaren Massen verbunden sind, bedingt werden. Die letzteren veranlassen keine Vermehrung der Anzahl der Veränderlichen in der Fundamentalgleichung; sie können aber die Ursache verschiedener Werthe sein, welche die Function gelegentlich für eine Gruppe von Werthen der unabhängig Veränderlichen annimmt, wie wir z. B. mehrere verschiedene Werthe von ζ für dieselben Werthe von $t, p, m_1, m_2, \dots m$ haben können, von denen einer vielleicht für ein Gas, einer für eine Flüssigkeit, einer für einen amorphen festen Körper, und weitere endlich für verschiedene Arten von Krystallen gelten, wobei alle für constante Werthe der obengenannten unabhängig Veränderlichen gleichfalls constant sind.

Es muss aber bemerkt werden, dass wenn die Unterschiede in der Constitution der Molekeln vollständig durch die Mengen der verschiedenen Arten Materie in einem Körper nebst den beiden Veränderlichen, welche seinen thermodynamischen Zustand ausdrücken, bestimmt werden, keinerlei Zunahme der Anzahl der Veränderlichen in der Fundamentalgleichung dadurch bedingt wird. Wenn wir z. B. die Temperatur des Gemenges aus [199] Wasserdampf, freiem Sauerstoff und Wasserstoff, welches wir eben besprochen haben, bis zu einem Punkt steigern, wo die Anzahl der verschiedenen Arten Molekeln durch die Temperatur und den Druck und die gesammten Mengen von Sauerstoff und Wasserstoff, welche zugegen sind, vollkommen bestimmt ist, so würde die Fundamentalgleichung nur vier Veränderliche erfordern, welche die vier eben erwähnten Grössen sein können. Die Thatsache, dass eine gewisse Menge der vorhandenen Materie als Wasserdampf existirt, würde natürlich eine der Thatsachen sein,

welche die Beziehung zwischen ζ und der unabhängig Veränderlichen bestimmt, welche durch die Fundamentalgleichung dargestellt wird.

Im ersterwähnten Falle dagegen, wo die Mengen der verschiedenen Arten der Molekeln durch Temperatur, Druck und die Mengen der verschiedenen Arten der durch die Elementaranalyse zu ermittelnden Stoffe nicht bestimmt werden, müssen die Bestandtheile, deren Mengen oder Potentiale in der Fundamentalgleichung erscheinen, die näheren Bestandtheile des Körpers sein, so dass die Aenderungen ihrer Mengen zusammen mit zwei auf den thermodynamischen Zustand bezüglichen Variationen alle Aenderungen umfassen, deren der Körper fähig ist¹⁾. Derartige Fälle bedingen keine besondere Schwierigkeit; in der That findet sich in den chemischen und physikalischen Eigenschaften solcher Körper, solange ein bestimmter Umfang von Erscheinungen in Betracht gezogen wird, nichts von dem abweichendes, was eintreten müsste, wenn die näheren Bestandtheile weiterer Reduktion oder Umwandlung unfähig wären. Unter den verschiedenen Phasen der betrachteten Stoffe, welche durch verschiedene, die Fundamentalgleichung befriedigende Gruppen von Werthen der Veränderlichen, die alle die Fundamentalgleichung befriedigen, dargestellt werden, findet sich aber eine bestimmte Klasse, welche eine besondere Aufmerksamkeit beansprucht. Es sind dies die Phasen, für welche die Entropie bei constanter Elementarzusammensetzung und für gleiche Werthe der Energie und des Volums den höchsten Werth hat. Um eine Anschauung zu haben, wollen wir die näheren Bestandtheile $S_1, \dots S_n$, und die ferneren oder Elementarbestandtheile $S_a, \dots S_h$ nennen; $m_1, \dots m_n$ seien die Mengen der ersteren, $m_a, \dots m_h$ die Mengen der letzteren. Es ist offenbar, dass $m_a, \dots m_h$ homogene Funktionen ersten Grades von $m_1, \dots m_n$ sind, und dass die Beziehungen zwischen den Stoffen $S_1, \dots S_n$ durch homogene Gleichungen ersten Grades zwischen den Einheiten dieser Stoffe dargestellt werden kann, deren Anzahl gleich dem Unterschiede zwischen der Zahl der näheren und letzten Bestandtheile [200] ist. Die fraglichen Phasen sind solche, bei denen η ein Maximum für constante Werthe von $\varepsilon, v, m_a, \dots m_h$, oder, wie dieselben gleichfalls charakterisirt werden können, solche, bei welchen ε ein Minimum für constante Werthe von $\eta, v, m_a, \dots m_h$ hat; oder endlich solche,

¹⁾ Die Ausdrücke nähere Bestandtheile und Elementarzusammensetzung sind nicht in absolutem Sinne zu verstehen. Alles was hier und in den folgenden Paragraphen gesagt wird, findet in vielen Fällen Anwendung, in welchen gewisse Bestandtheile der Bequemlichkeit wegen als nähere oder fernere angesehen werden, die dies nur in einem relativen Sinne sind.

für welche ζ ein Minimum für constante Werthe von $t, p, m_a, \dots m_h$ hat. Die Phasen, welche dieser Bedingung genügen, können leicht bestimmt werden, wenn die Fundamentalgleichung (welche die Grössen $m_1, \dots m_n$ oder $\mu_1, \dots \mu_n$ enthält) bekannt ist. Es ist in der That leicht zu sehen, dass wir die Bedingungen, welche diese Phasen bestimmen, durch Substitution von $\mu_1, \dots \mu_n$ für die Buchstaben, welche die Einheiten der entsprechenden Stoffe bezeichnen, in die Gleichungen, welche die Aequivalenz bezüglich der elementaren Zusammensetzung zwischen diesen Einheiten darstellen, zum Ausdruck bringen können.

Diese Phasen können mit Bezug auf die Art der Aenderungen, welche wir betrachten, Phasen zerstreuter Energie genannt werden. Dass wir früher einen ähnlichen Ausdruck in Bezug auf eine andere Art von Aenderungen, aber doch in einem ganz ähnlichen Sinne, gebraucht haben, braucht keine Verwechslung hervorzurufen.

Es ist charakteristisch für diese Phasen, dass wir die Werthe von $m_1, \dots m_n$ einer wirklichen Masse in solch einer Phase nicht ändern können, während das Volum der Masse und ihre Materie unverändert bleiben, ohne dass wir die Energie eines andern Gebildes vermindern oder seine Entropie vermehren. Wenn die Masse gross ist, kann somit ihr Zustand nur wenig durch die Wirkung irgend eines kleinen Körpers oder durch einen einzelnen elektrischen Funken oder durch irgend eine andere Ursache gestört werden, welche nicht irgendwie der hervorzubringenden Wirkung proportional ist. Wenn aber das Verhältniss der näheren Bestandtheile sowie ihre Temperatur und ihr Druck nicht die Werthe haben, um einen Zustand zerstreuter Energie zu bilden, so kann es möglich sein, grosse Aenderungen in der Masse durch die Berührung mit einem sehr kleinen Körper hervorzurufen. Es ist thatsächlich möglich, dass die durch eine derartige Berührung hervorgerufenen Aenderungen erst durch die Erreichung der Phase zerstreuter Energie abgeschlossen werden. Ein derartiges Ergebniss wird wahrscheinlich in einer Flüssigkeit hervorgerufen werden, wenn diese mit einer andern Flüssigkeit in Berührung kommt, welche Molekeln von allen Arten enthält, die in der ersten Flüssigkeit vorkommen (oder wenigstens solche, die dieselben Arten Stoff enthalten wie Molekeln anderer Art), welche aber von der ersten Flüssigkeit dadurch verschieden ist, dass die Mengen der verschiedenen Arten Molekeln vollständig durch die chemische Zusammensetzung der Flüssigkeit, ihre Temperatur und ihren Druck bestimmt sind. Oder, um ohne Beziehung auf den Molekularzustand der Flüssigkeit zu sprechen, das erwähnte Ergebniss

würde unzweifelhaft durch die Berührung mit einer anderen Flüssigkeit hervorgebracht werden, welche alle näheren Bestandtheile der ersten $S_1, \dots S_n$ aufnimmt (oder alle diejenigen, zwischen welchen Aequivalenzbeziehungen betreffs ihrer Elementarzusammensetzung bestehen), und zwar unabhängig und ohne passive Widerstände, und für welche die Phase vollkommen [201] durch ihre Temperatur, ihren Druck und ihre Elementarzusammensetzung (wenigstens in Bezug auf die eben erwähnten besonderen Stoffe) bestimmt ist. Unter der unabhängigen und von passiven Widerständen freien Aufnahme der Stoffe $S_1, \dots S_n$ ist verstanden, dass wenn der aufnehmende Körper sich mit einem anderen, der diese Stoffe enthält, im Gleichgewicht befindet, unendlich kleine Aenderungen dieser Körper möglich sind, welche den Austausch dieser Stoffe nach jeder Richtung und unabhängig von einander bewirken. Eine Ausnahme aus dem vorstehenden Satz kann übrigens für solche Fälle gemacht werden, wo das fragliche Ergebniss durch den Eintritt anderer Aenderungen von irgend welcher Art verhindert wird; es wird mit anderen Worten vorausgesetzt, dass die Stoffe in Berührung bleiben können, indem sie die erwähnten Eigenschaften beibehalten.

Wirkungen der betrachteten Art sind mit dem Namen Katalyse bezeichnet worden. Wenn ein Stoff die Eigenschaft besitzt, einen anderen ohne Einschränkung betreffs des Verhältnisses zwischen beiden Körpern zu einer Phase zerstreuter Energie bezüglich einer bestimmten Art molecularer Aenderung zu reduciren, so soll er ein vollkommenes katalytisches Agens für den zweiten Körper und die betrachtete Art molecularer Aenderung genannt werden.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass in gewissen Fällen, wo in homogenen Körpern langsame moleculare Aenderungen erfolgen, eine Masse bei constanter Temperatur und constantem Druck schliesslich einen Zustand des Gleichgewichts erreichen wird, der vollkommen durch Temperatur, Druck, und die Massen der Elementarbestandtheile bestimmt ist, während die verschiedenen Zwischenzustände, welche die Masse durchläuft (und welche offenbar durch die obengenannten Grössen nicht vollständig definirt sind) vollständig durch die Massen gewisser näherer Bestandtheile nebst Temperatur und Druck definirt werden können und die Substanz der Masse durch annähernd umkehrbare Vorgänge von Dauerzuständen in diese verschiedenen Zwischenzustände gebracht werden kann. In solchen Fällen können wir eine Fundamentalgleichung mit Beziehung auf alle möglichen Phasen, ob vorübergehend oder dauernd, bilden; und wir können auch eine Fundamentalgleichung von abweichender Bedeutung und mit einer kleineren

Anzahl unabhängig Veränderlicher bilden, welche sich nur auf die schliesslichen Gleichgewichtszustände bezieht. Die letzteren sind Phasen zerstreuter Energie (bezüglich molecularer Aenderungen) und wenn die allgemeinere Form der Gleichung bekannt ist, so wird es leicht sein, aus ihr die Fundamentalgleichung für diese permanenten Phasen allein abzuleiten.

Da nun diese Beziehungen, theoretisch gesprochen, von der Geschwindigkeit der molecularen Aenderungen unabhängig sind, so entsteht naturgemäss die Frage, ob in Fällen, wo wir nicht fähig sind, solche vorübergehende [202] Phasen zu erkennen, sie nicht dennoch vielleicht eine theoretische Bedeutung haben. Ist dies der Fall, so kann die Untersuchung des Gegenstandes von diesem Gesichtspunkte uns in solchen Fällen helfen, die Form der Fundamentalgleichung bezüglich der Elementarbestandtheile zu entdecken, welche die einzige zum Ausdruck aller Eigenschaften der Körper, die experimentellen Nachweises fähig sind, erforderliche Gleichung ist. Daher scheint es wohl möglich, wenn die Phase eines Körpers vollständig durch die Werthe von n unabhängig Veränderlichen sowie von Temperatur und Druck bestimmt ist, und wir Grund zur Annahme haben, dass der Körper aus einer grösseren Anzahl n' näherer Bestandtheile zusammengesetzt ist, welche daher (wenn Temperatur und Druck constant bleiben) nicht unabhängig veränderlich sind, dass dann die Fundamentalgleichung des Körpers von derselben Gestalt sein kann, wie die Gleichung für die Phasen zerstreuter Energie analoger Verbindungen aus n' näheren und n Elementarbestandtheilen, wo die näheren Bestandtheile unabhängiger Aenderungen (ohne Aenderung der Temperatur und des Druckes) fähig sind. Und erweist sich das so, dann ist diese Thatsache von Interesse, da sie eine Andeutung hinsichtlich der näheren Constitution des Körpers liefert.

Solche Betrachtungen sind insbesondere auf den sehr häufigen Fall anwendbar, dass bei gewissen constanten Temperaturen und Drucken die Mengen bestimmter näherer Bestandtheile einer Masse unabhängig veränderlich und alle durch diese Veränderungen entstehenden Phasen ihrer Natur nach beständig sind, während bei anderen, gleichfalls constanten Temperaturen und Drucken die Mengen dieser näheren Bestandtheile unabhängiger Aenderungen nicht fähig sind, so dass die Phase durch die Mengen der Elementarbestandtheile, sowie Temperatur und Druck vollkommen definirt werden kann. Bei bestimmten zwischenliegenden Temperaturen und Drucken kann möglicherweise ein Zustand von intermediärem Charakter bezüglich der Unabhängigkeit der näheren Bestandtheile bestehen, in welchem die

Mengen der näheren Bestandtheile bei der Berücksichtigung aller Phasen, sowohl der wesentlich vorübergehenden wie der dauernden, unabhängig veränderlich sind, in welcher aber diese Grössen nicht unabhängig veränderlich sind, wenn wir nur die dauernden Phasen in Betracht ziehen. Nun haben wir keinen Grund zur Annahme, dass der Uebergang eines Körpers im Zustande zerstreuter Energie von einem der drei erwähnten Zustände in einen anderen irgendwelchen nothwendigen Zusammenhang mit un stetigen Zustandsänderungen hat. Das Ueberschreiten der Grenze, welche einen dieser Zustände von einem anderen trennt, wird daher keine un stetige Aenderung in den Werthen einer der in (99) bis (103) auf S. 105 gebrauchten Grössen bedingen, wenn $m_1, m_2, \dots m_n; \mu_1, \mu_2, \dots \mu_n$ [203] so aufgefasst werden, dass sie sich stets auf die Elementarbestandtheile des Körpers beziehen. Wenn wir daher Massen in den verschiedenen oben erwähnten Zuständen als verschiedene Fundamentalgleichungen besitzend betrachten (welche eine von den fünf auf S. 105 erwähnten sein mag), so werden diese Gleichungen an den Grenzen dieser Zustände nicht nur in Bezug auf die Werthe aller in den Gleichungen auftretenden Veränderlichen übereinstimmen, sondern auch bezüglich der Differentialquotienten erster Ordnung, welche diese Veränderlichen enthalten. Wir können diese Beziehungen erläutern, indem wir die Werthe von t, p und ζ für eine Masse, in der die Mengen der Elementarbestandtheile constant sind, durch rechtwinklige Coordinaten dargestellt ansehen. Wo die nähere Zusammensetzung einer solchen Masse nicht durch t und p bestimmt ist, wird auch der Werth von ζ durch diese Veränderlichen nicht bestimmt sein, und die Punkte, welche zusammengehörige Werthe von t, p und ζ darstellen, werden einen geschlossenen Raum umfassen. Dieses Raumgebilde wird in der Richtung, welche der entgegengesetzt ist, nach welcher ζ gemessen wird, durch eine Fläche begrenzt sein, welche die Phasen zerstreuter Energie darstellt. In einem Theil der Figur können alle so dargestellten Phasen dauernd sein, in einem anderen Theile nur die Phasen der Grenzfläche, und in einem dritten Theile kann ein solches geschlossenes Raumgebilde (für experimentell nachweisbare Phasen) nicht vorhanden sein, sondern nur eine Fläche. Diese Fläche bildet zusammen mit den Grenzflächen, welche Phasen zerstreuter Energie in den oben erwähnten Theilen der Figur darstellen, ein stetiges Blatt ohne Unstetigkeit ihrer Normalen an den Grenzen, welche die verschiedenen, oben erwähnten Theile der Figur trennen. (Es können allerdings verschiedene Blätter vorhanden sein, welche flüssige und gasförmige Zustände u. s. w. darstellen; beschränken wir aber unsere

Betrachtungen auf Zustände einer dieser Arten, so wird sich der Fall in der angegebenen Weise verhalten.)

Wir werden weiter unten gelegentlich der Untersuchung der Fundamentalgleichung der Gase ein Beispiel der Ableitung der Fundamentalgleichung für Phasen zerstreuter Energie (mit Rücksicht auf die molecularen Aenderungen, von denen die nähere Zusammensetzung des Körpers abhängig ist) aus der allgemeineren Form der Fundamentalgleichung behandeln.

Die Gleichgewichtsbedingungen für heterogene Massen unter dem Einflusse der Schwere.

Wir wollen nun die Gleichgewichtsbedingungen für eine aus verschiedenen Arten von Materie bestehende Masse aufsuchen, welche der Einwirkung der Schwere unterliegt. Es wird bequem sein, die Masse als in eine unbewegliche, für Materie und Wärme undurchdringliche Hülle eingeschlossen anzusehen und im Uebrigen ausgenommen die Schwere, die auf S. 74 und 75 gemachten Annahmen festzuhalten. Die Energie der Masse wird nun aus zwei Theilen bestehen, von denen [204] einer durch ihre innere Natur und ihren Zustand, der andere von ihrer Lage im Raum abhängt. Es sei Dm ein Element der Masse, $D\varepsilon$ die innere Energie dieses Elementes, h seine Höhe über einer bestimmten Horizontalebene und g die Schwerkraft; dann wird die gesammte Energie der (unbewegten) Masse durch die Formel

$$\int D\varepsilon + \int gh Dm \quad (219)$$

dargestellt sein, wo die Integration sich über alle Elemente der Masse erstreckt; und die allgemeine Bedingung des Gleichgewichts ist

$$\delta \int D\varepsilon + \delta \int gh Dm \geq 0 \quad (220)$$

wobei die Variationen bestimmten Bedingungsgleichungen unterworfen sind. Diese müssen zum Ausdruck bringen, dass die Entropie der gesammten Masse constant ist, dass die Grenzfläche der ganzen Masse starr ist, und dass die Gesammtmengen aller Bestandtheile constant sind. Wir nehmen an, dass andere Bedingungsgleichungen nicht vorhanden sind, und dass durch die ganze Masse die gleichen unabhängig veränderlichen Bestandtheile vorhanden sind; und wir werden uns zunächst auf die Betrachtung der Gleichgewichtsbedingungen für Aenderungen beschränken, welche durch unendlich kleine Variationen der Grössen, die den ursprünglichen Zustand des Gebildes darstellen, ausgedrückt werden können, ohne auf die Möglichkeit der Bildung

Unterschied der inneren Potentiale eines jeden Bestandtheils auf zwei verschiedene Höhen gleich der Arbeit der Schwere bei dem Fall der Einheit des Stoffes vom höheren zum niederen Niveau ist.

Die durch die Gleichungen (228), (233) und (234) ausgedrückten Bedingungen sind für das Gleichgewicht nothwendig und hinreichend, ausgenommen bezüglich der möglichen Bildung von Massen, welche nicht von annähernd identischer Phase mit denen sind, die in der Nähe des Punktes liegen, an dem sie sich bilden. Die Möglichkeit solcher Bildungen an irgend welchen Punkten ist offenbar unabhängig von der Wirkung der Schwere und ist ausschliesslich durch die Phase oder die Phasen des Stoffes um diesen Punkt bedingt. Die Bedingungen eines derartigen Gleichgewichts sind auf S. 88 bis 95 untersucht worden.

Die Gleichungen (223), (233) und (234) sind aber nicht völlig unabhängig. Denn bezüglich einer Masse, in welcher keine Trennungsflächen (d. h. Flächen, an denen die angrenzenden Theilchen der Masse endliche Phasenunterschiede aufweisen) vorkommen, ergibt sich eine dieser Gleichungen als eine Folge der beiden anderen. So können wir mittelst (228) und (234) aus (97), welche für jede stetige Variation der Phase gilt, die Gleichung erhalten

$$v dp = -g (m_1 \dots + m_n) dh \quad (235)$$

$$\text{oder} \quad dp = -g \gamma dh \quad (236)$$

welche Gleichung somit für jede Masse gilt, für welche die Gleichungen (228) und (234) befriedigt sind, und in welcher keine Trennungsfläche besteht. Da aber die durch (233) ausgedrückte Gleichgewichtsbedingung für Trennungsflächen keine Ausnahme erleidet, so wird es in jeder Masse, in welcher Trennungsflächen vorkommen, nöthig zum Gleichgewicht sein, dass ausser den durch die Gleichungen (228) und (234) ausgedrückten Beziehungen keine unstetige Druckänderung an diesen Flächen vorhanden ist.

Diese Ueberflüssigkeit in den besonderen Gleichgewichtsbedingungen, welche wir bei der Anwendung auf eine überall [207] in der Phase stetige Masse gefunden haben, rührt daher, dass wir die Elemente des Volums in Lage und Grösse veränderlich gesetzt haben, während der in diesen Elementen ursprünglich vorhandene Stoff nicht als an diese gebunden angesehen wurde. Da nun die verschiedenen Bestandtheile bei einer Zustandsänderung des Gebildes sich nach verschiedenen Richtungen bewegen können, so ist es offenbar unmöglich, die Volumelemente so zu definiren, dass sie

immer dieselben Stoffe umschliessen; wir müssen daher die in den Volumelementen enthaltenen Stoffe veränderlich setzen und daher wird es gestattet sein, diese Elemente im Raum festzulegen. Hat die gegebene Masse keine Trennungsfläche, so wäre dies bei weitem das einfachste Verfahren. Sind aber Trennungsflächen vorhanden, so wird sich der Zustand der gegebenen Masse nicht nur durch unendlich kleine Phasenänderungen in festen Volumelementen ändern können, sondern auch durch die Bewegungen der Trennungsfläche. Es würde daher nöthig sein, unserer allgemeinen Gleichgewichtsbedingung Glieder bezüglich unstetiger Aenderungen in den dieser Fläche benachbarten Volumelementen hinzuzufügen, — eine Nothwendigkeit, welche vermieden ist, wenn wir die Elemente als beweglich betrachten, da wir dann stets annehmen können, dass jedes Element stets auf derselben Seite der Trennungsfläche verbleibt.

Verfahren zur Behandlung der vorhergehenden Aufgabe, wenn die Volumelemente als fest angesehen werden,

Es kann von Interesse sein, im Einzelnen zu sehen, wie die besonderen Gleichgewichtsbedingungen erhalten werden können, wenn wir die Raumelemente als fest in Lage und Grösse ansehen und die Möglichkeit endlicher wie unendlich kleiner Phasenänderungen in jedem Raumelement in Betracht ziehen. Benutzen wir den Buchstaben Δ um die durch solche endliche Phasenunterschiede bestimmten Differenzen zu bezeichnen, so können wir die Aenderung der inneren Energie der ganzen Masse in der Form schreiben

$$\int \delta D\varepsilon + \int \Delta D\varepsilon \quad (237)$$

wo das erste Integral sich über alle unendlich wenig geänderten Elemente, das zweite über alle mit endlichen Aenderungen erstreckt. Wir können beide Integrale als über die ganze Masse sich erstreckend ansehen, aber ihre Werthe werden ausserhalb der erwähnten Gebiete Null sein.

Wollen wir uns nicht auf die Betrachtung so kleiner Massen beschränken, dass die Schwerkraft als constant nach Richtung und Stärke angesehen werden kann, so können wir Y als Zeichen für das Potential der Schwerkraft benutzen, und die Variation des von der Schwere herrührenden Theils der Energie in der Gestalt ausdrücken

$$- \int Y \delta Dm - \int Y \Delta Dm \quad (238)$$

[208] Für die allgemeine Bedingung des Gleichgewichts haben wir dann

$$\int \delta D\varepsilon + \int \Delta D\varepsilon - \int Y \delta Dm - \int Y \Delta Dm \geq 0 \quad (239)$$

und die Bedingungsgleichungen werden sein

$$f \delta D\eta + f \Delta D\eta = 0 \tag{240}$$

$$f \delta Dm_1 + f \Delta Dm_1 = 0 \tag{241}$$

$$\dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \dots \tag{241}$$

$$f \delta Dm_n + f \Delta Dm_n = 0 \tag{241}$$

Wir können eine Gleichgewichtsbedingung erhalten, die von diesen Bedingungsgleichungen unabhängig ist, wenn wir diese Gleichungen, nachdem jede mit einer unbestimmten Constanten multiplicirt ist, von der Bedingung (239) abziehen. Bezeichnen wir diese unbestimmten Constanten mit $T, M_1, \dots M_n$, so erhalten wir nach Ordnung der Glieder

$$\overline{f \delta D\varepsilon - Y \delta Dm - T \delta D\eta - M_1 \delta Dm_1 \dots - M_n \delta Dm_n} + \overline{f \Delta D\varepsilon - Y \Delta Dm - T \Delta D\eta - M_1 \Delta Dm_1 \dots - M_n \Delta Dm_n} \geq = 0 \tag{242}$$

Beide Variationen in dieser Bedingung, die unendlich kleine und die endliche, sind unabhängig von den Bedingungsgleichungen (240) und (241) und nur der Bedingung unterworfen, dass die variirten Werthe von $D\varepsilon, D\eta, Dm_1, \dots Dm_n$ für jedes Element durch eine bestimmte Phasenänderung bestimmt sind. Da aber dasselbe Element nicht gleichzeitig endliche und unendlich kleine Phasenänderungen erfahren kann, so müssen wir haben

$$\delta D\varepsilon - Y \delta Dm - T \delta D\eta - M_1 \delta Dm_1 \dots - M_n \delta Dm_n \geq 0 \tag{243}$$

und

$$\Delta D\varepsilon - Y \Delta Dm - T \Delta D\eta - M_1 \Delta Dm_1 \dots - M_n \Delta Dm_n \geq = 0 \tag{244}$$

Vermöge Gleichung (12) und der nothwendigen Beziehung (222) reducirt sich die erste dieser Bedingungen zu

$$(t - T) \delta D\eta + (\mu_1 - Y - M_1) Dm_1 \dots + (\mu_n - Y - M_n) \delta Dm_n \geq 0, \tag{245}$$

wofür nothwendig und zureichend ist, dass

$$t = T \tag{246}$$

$$\left. \begin{aligned} \mu_1 - Y &= M_1 \\ \dots &\dots \dots \dots \dots \dots \\ \mu_n - Y &= M_n \end{aligned} \right\} 1) \tag{247}$$

1) Das Schwerepotential ist hier wie gewöhnlich defnirt angenommen. Wird es aber so defnirt, dass es abnimmt, wenn der Körper fällt, so haben wir das Zeichen + statt - in diesen Gleichungen, d. h. für jeden Bestandtheil würde die Summe des inneren und des Schwerepotentials durch die ganze Masse constant sein.

[209] Die Bedingung (244) kann auf die Form gebracht werden:
 $\Delta D\varepsilon - T\Delta D\eta - Y(+M_1) \Delta Dm_1 \dots - (Y + M_n) \Delta Dm_n \geq 0$ (248)
 und mittelst (246) und (247) auf

$$\Delta D\varepsilon - t\Delta D\eta - \mu_1 \Delta Dm_1 \dots - \mu_n \Delta Dm_n \geq 0 \quad (249)$$

Werden die der Phasenänderung entsprechenden Werthe durch Striche unterschieden, so kann diese Bedingung geschrieben werden

$$D\varepsilon' - tD\eta' - \mu_1 Dm_1' \dots - \mu_n Dm_n' - D\varepsilon + tD\eta + \mu_1 Dm_1 \dots + \mu_n Dm_n \geq 0 \quad (250)$$

und nach Reduction durch (93)

$$D\varepsilon' - tD\eta' - \mu_1 Dm_1' \dots - \mu_n Dm_n' + pDv \geq 0. \quad (251)$$

Grenzt nun das Volumelement Dv an eine Trennungsfläche, so sollen $D\varepsilon', D\eta', Dm_1' \dots$ (für dasselbe Volumelement) als durch die auf der anderen Seite der Trennungsfläche bestehende Phase bestimmt angenommen werden. Da t, μ_1, \dots, μ_n dieselben Werthe auf beiden Seiten der Fläche haben, so kann mittelst (93) die Bedingung auf

$$-p'Dv + pDv \geq 0 \quad (252)$$

reducirt werden. Das heisst, der Druck darf auf einer Seite der Fläche nicht grösser als auf der anderen sein.

In allgemeinerer Anwendung drückt (251) die Gleichgewichtsbedingung bezüglich der Möglichkeit unstetiger Phasenänderungen an beliebigen Punkten aus. Da $Dv' = Dv$, so kann die Gleichung geschrieben werden

$$D\varepsilon' - tD\eta' + pDv' - \mu_1 Dm_1', \dots - \mu_n Dm_n' \geq 0, \quad (253)$$

und muss gelten, wenn $t, p, \mu_1, \dots, \mu_n$ Werthe haben, welche durch irgend einen Punkt in der Masse bestimmt sind, während die Werthe von $D\varepsilon', D\eta', Dv', Dm_1'$, durch irgend eine mögliche Phase der Stoffe, aus denen die Masse besteht, bestimmt sind. Doch ist die Anwendung dieser Bedingung den auf S. 89 bis 95 betrachteten Einschränkungen unterworfen. Es kann leicht gezeigt werden (vgl. S. 124, 125), dass für constante Werthe von t, μ_1, \dots, μ_n und von Dv' die linke Seite von (253) den kleinstmöglichen Werth haben wird, wenn $D\varepsilon', D\eta', Dm_1', \dots, Dm_n'$ durch eine Phase bestimmt werden, für welche die Temperatur den Werth t , und die Potentiale die Werthe μ_1, \dots, μ_n haben. Daher wird es genügen, die Bedingung für solche Phasen zu betrachten, in welchen der Fall durch (93) auf

$$p - p' \geq 0 \quad (254)$$

reducirt werden kann. Das ist, der Druck muss in jedem Punkt so gross sein, wie der in irgend einer Phase aus denselben Bestandtheilen, für

welche die Temperatur und die [210] Potentiale denselben Werth, wie an jenem Punkt haben. Wir können also diese Bedingung durch den Satz ausdrücken, dass der Druck so gross sein muss, als mit den Gleichungen (246) und (247) verträglich ist. Diese Bedingung wird zusammen mit den genannten Gleichungen stets für das Gleichgewicht ausreichend sein; ist die Bedingung nicht erfüllt, und es besteht Gleichgewicht, so wird es wenigstens praktisch unstabil sein.

Daher ist die Phase an jedem Punkt einer flüssigen Masse, welche unter dem Einfluss der Gravitation (der eigenen sowohl, wie der durch äussere Körper bedingten) im Gleichgewicht ist, und welche überall dieselben unabhängig veränderlichen Bestandtheile enthält, vollständig durch die Phase an jedem anderen Punkt und den Unterschied der Werthe des Schwerepotentials für diese beiden Punkte bestimmt.

Fundamentalgleichungen idealer Gase und Gasmischungen.

Für eine constante Menge eines vollkommenen oder idealen Gases ist das Produkt von Druck und Volum der Temperatur proportional, und die Aenderungen der Energie sind den Aenderungen der Temperatur proportional. Für die Einheit eines solchen Gases können wir schreiben

$$\begin{aligned} p v &= a t \\ d\varepsilon &= c dt \end{aligned}$$

wo a und c Constanten bedeuten. Durch Integration erhalten wir die Gleichung

$$\varepsilon = c t + E$$

wo E eine Constante bedeutet. Eliminiren wir mittelst dieser Gleichungen t und p aus (11), so erhalten wir

$$d\varepsilon = \frac{\varepsilon - E}{c} d\varepsilon, - \frac{a}{v} \frac{\varepsilon - E}{c} dv$$

oder

$$c \frac{d\varepsilon}{\varepsilon - E} = d\varepsilon, - a \frac{dv}{v}.$$

Das Integral dieser Gleichung kann in der Gestalt

$$c \log \frac{\varepsilon - E}{c} = \eta - a \log v - H$$

geschrieben werden, wo H eine vierte Constante bedeutet. Wir können E als den Werth der Energie der Einheit des Gases für $t = 0$ ansehen; H ist dessen Entropie für $t = 1$ und $v = 1$; a sein Druck in

letzterem Zustande, oder sein Volum für $t = 1$ und $p = 1$; c seine spezifische Wärme bei constantem Volum. Wir können die Anwendung dieser Gleichung auf eine beliebige Menge des Gases ausdehnen, ohne die Werthe der Constanten zu ändern, wenn wir für ε , r , v , resp.

$\frac{\varepsilon}{m}$, $\frac{\eta}{m}$, $\frac{v}{m}$ setzen. Dies ergibt

$$[211] \quad c \log \frac{t - Em}{cm} = \frac{\eta}{m} - H + a \log \frac{m}{v}. \quad (255)$$

Dies ist eine Fundamentalgleichung (Siehe S. 102—106) für ein ideales Gas von unveränderlicher Zusammensetzung. Es ist zu bemerken, dass wenn wir nicht die Eigenschaften der Substanz, aus welcher das Gas besteht, in irgend einer anderen Form oder Verbindung derselben in Betracht zu ziehen haben, sondern ausschliesslich insofern sie das fragliche Gas (im Zustande der Reinheit) bildet, wir ohne Einbusse an Allgemeinheit E und H gleich Null oder gleich einer anderen beliebigen Grösse setzen können. Ist aber der Umfang unserer Untersuchungen nicht so eingeschränkt, so können wir die Zustände der Substanz des Gases, für welches $\varepsilon = 0$ und $\eta = 0$ ist, bezüglich irgend einer anderen Form, welche die Substanz annimmt, oder, wenn die Substanz zusammengesetzt ist, die Zustände ihrer Bestandtheile, für welche $\varepsilon = 0$ und $\eta = 0$ ist, anderweitig bestimmt haben, so dass die Constanten E und H im Allgemeinen nicht als willkürlich behandelt werden dürfen.

Wir erhalten aus (255) durch Differentiation

$$\frac{c}{\varepsilon - Em} d\varepsilon = \frac{1}{m} dr - \frac{a}{v} dv + \left(\frac{cE}{\varepsilon - Em} + \frac{c + a}{m} - \frac{r}{m^2} \right) dm \quad (256)$$

woraus mittelst der allgemeinen Beziehung (86) erhalten wird

$$t = \frac{\varepsilon - Em}{cm} \quad (257)$$

$$p = a \frac{\varepsilon - Em}{cv} \quad (258)$$

$$\mu = E + \frac{\varepsilon - Em}{cm^2} (cm + am - r). \quad (259)$$

Wir können die Fundamentalgleichung zwischen ψ , t , v und m aus den Gleichungen (87), (255) und (257) erhalten. Durch Elimination von ε haben wir

$$\psi = Em + cmt - t\eta$$

und

$$c \log t = \frac{\eta}{m} - H + a \log \frac{m}{v}$$

und durch Elimination von η haben wir die Fundamentalgleichung

$$\psi = Em + mt \left(c - H - c \log t + a \log \frac{m}{v} \right). \quad (260)$$

Durch Differentiation dieser Gleichung erhalten wir

$$d\psi = -m \left(H + c \log t + a \log \frac{v}{m} \right) dt - \frac{amt}{v} dv + \left(E + t \left(c + a - H - c \log t + a \log \frac{m}{v} \right) \right) dm \quad (261)$$

[212] woraus vermöge der allgemeinen Gleichung (88)

$$\eta = m \left(H + c \log t + a \log \frac{v}{m} \right) \quad (262)$$

$$p = \frac{amt}{v} \quad (263)$$

$$\mu = E + t \left(c + a - H - c \log t + a \log \frac{m}{v} \right) \quad (264)$$

Aus (260) erhalten wir mittelst (84) und (91)

$$\zeta = Em + mt \left(c + a - H - (c + a) \log t + a \log \frac{p}{a} \right) \quad (265)$$

und hieraus durch Differentiation und Vergleichung mit (92)

$$\eta = m \left(H + (c + a) \log t - a \log \frac{p}{a} \right) \quad (266)$$

$$v = \frac{amt}{p} \quad (267)$$

$$\mu = E + t \left(c + a - H - (c + a) \log t + a \log \frac{p}{a} \right). \quad (268)$$

Die letzte Gleichung ist auch eine fundamentale. Sie kann in der Gestalt geschrieben werden

$$\log \frac{p}{a} = \frac{H - c - a}{a} + \frac{c + a}{a} \log t + \frac{\mu - E}{at} \quad (269)$$

oder wenn wir die Grundzahl der natürlichen Logarithmen mit e bezeichnen

$$p = ae \frac{H - c - a}{a} t \frac{c + a}{a} e \frac{\mu - E}{at} \quad (270)$$

Ebenso kann die Fundamentalgleichung zwischen χ , η , p und m leicht erhalten werden; sie ist

$$(c + a) \log \frac{\chi - Em}{(c + a)m} = \frac{\eta}{m} - H + a \log \frac{p}{a} \quad (271)$$

und kann nach χ aufgelöst werden.

Jede der Fundamentalgleichungen (255), (260), (265), (270) und (271), welche alle einander völlig gleichwerthig sind, kann als [213] Definition eines idealen Gases angesehen werden. Es ist zu bemerken, dass die meisten dieser Gleichungen durch den Gebrauch verschiedener Constanten abgekürzt werden können. In (270) kann für $ae \frac{H-c-a}{a}$ eine Constante benutzt werden, und eine andere für $\frac{c+a}{a}$.

Die Gleichungen sind in der obigen Form gegeben worden, damit die Beziehungen zwischen den in den verschiedenen Gleichungen auftretenden Constanten möglichst klar zu Tage treten. Die Summe $c+a$ ist die spezifische Wärme für constanten Druck, wie durch Differentiation von (266) ersichtlich wird, wenn p und m als constant angesehen werden¹⁾.

1) Wir können leicht die Gleichung zwischen der Temperatur und dem Drucke eines gesättigten Dampfes erhalten, wenn wir die Fundamentalgleichung des Stoffes im flüssigen wie im gasförmigen Zustande kennen. Betrachten wir die Dichte und die spezifische Wärme bei constantem Druck für die Flüssigkeit als constant (für so mässige Drucke, als die Flüssigkeit in Berührung mit dem Dampfe erfährt) und bezeichnen wir diese spezifische Wärme mit k , sowie das Volum der Einheit der Flüssigkeit mit V , so haben wir für die Einheit der Flüssigkeit

$$t d\eta = k dt$$

woraus

$$\eta = k \log t + H'$$

wo H' eine Constante bezeichnet. Ferner folgt aus dieser Gleichung und (97)

$$d\mu = -(k \log t + H') dt + V dp$$

woraus

$$\mu = kt - kt \log t - H' t + Vp + E' \quad (A)$$

wo E' eine andere Constante bezeichnet. Dies ist eine Fundamentalgleichung für den Stoff im flüssigen Zustande. Bezeichnet (268) die Fundamentalgleichung desselben Stoffes im gasförmigen Zustande, so werden beide Gleichungen für coexistirende Phasen von Flüssigkeit und Gas Geltung haben. Durch Elimination von μ erhalten wir

$$\log \frac{p}{a} = \frac{H-H' + k-c-a}{a} - \frac{k-c-a}{a} \log t - \frac{E-E'}{at} + \frac{V}{a} \frac{p}{t}.$$

Vernachlässigen wir das letzte Glied, welches offenbar gleich der Dichte des Dampfes dividirt durch die der Flüssigkeit ist, so können wir schreiben

$$\log p = A - B \log t - \frac{C}{t},$$

wo A , B und C Constanten sind. Machen wir ähnliche Voraussetzung bezüglich des Stoffes im festen Zustande, so wird die Gleichung zwischen Temperatur und Druck coexistirender fester und gasförmiger Phasen offenbar dieselbe Gestalt haben.

Eine ähnliche Gleichung wird auf die Phasen eines idealen Gases Anwendung finden, welche mit zwei verschiedenen Arten fester Körper coexistiren, von welchen einer durch die Verbindung des Gases mit dem anderen gebildet wird, und welche

[214] Die vorstehenden Fundamentalgleichungen beziehen sich alle auf Gase von constanter Zusammensetzung, für welche die Substanz vollständig durch eine einzige [215] Veränderliche (m)

beide von unveränderlicher Zusammensetzung, constanter specifischer Wärme und constanter Dichte sind. In diesem Falle können wir für einen der festen Körper schreiben

$$\mu_1 = k't - k't \log t - H't + V'p + E',$$

für den anderen

$$\mu_2 = k''t - k''t \log t - H''t + V''p + E'',$$

und für das Gas

$$\mu_3 = E + t \left(c + a - H - (c + a) \log t + a \log \frac{p}{a} \right).$$

Wenn nun eine Einheit des Gases sich mit der Menge λ des ersten festen Körpers verbindet, um die Menge $\lambda + 1$ des zweiten zu bilden, so wird für das Gleichgewicht nöthig sein (siehe S. 80 bis 82), dass

$$\mu_3 + \lambda \mu_1 = (1 + \lambda) \mu_2.$$

Führen wir die oben gegebenen Werthe von μ_1 , μ_2 , μ_3 ein, so erhalten wir nach dem Ordnen der Glieder und Division mit at

$$\log \frac{p}{a} = A - B \log t - \frac{C}{t} + D \frac{p}{t}$$

wo

$$A = \frac{H + \lambda H' - (1 + \lambda) H' - c - a - \lambda k' + (1 + \lambda) k''}{a}$$

$$B = \frac{(1 + \lambda) k'' - \lambda k' - c - a}{a}$$

$$C = \frac{E + \lambda E' - (1 + \lambda) E''}{a}, \quad D = \frac{(1 + \lambda) V'' - \lambda V'}{a}.$$

Wir können hieraus schliessen, dass eine Gleichung von derselben Form auf das Gleichgewicht zwischen einem idealen Gase mit einer Flüssigkeit, von der es einen unabhängig veränderlichen Bestandtheil bildet, Anwendung findet, falls die specifische Wärme und die Dichte der Flüssigkeit völlig durch ihre Zusammensetzung bestimmt ist, nur dass in diesem Falle die Buchstaben A , B , C und D als die Bezeichnung von Grössen aufzufassen sind, welche sich mit der Zusammensetzung der Flüssigkeit ändern. Um diesen Fall mehr im Einzelnen zu erörtern, haben wir für die Flüssigkeit wegen (A)

$$\frac{\zeta}{m} = \mu = kt - kt \log t - H't + Vp + E',$$

wo k , H' , V und E' Grössen bezeichnen, die nur von der Zusammensetzung der Flüssigkeit abhängen. Daher können wir schreiben

$$\zeta = kt - kt \log t - Ht + Vp + E,$$

wo k , H , V und E Functionen von m_1 , m_2 u. s. w. (den Mengen der einzelnen Bestandtheile der Flüssigkeit) bezeichnen. Daraus folgt nach (92)

$$\mu_1 = \frac{dk}{dm_1} t - \frac{dk}{dm_1} t \log t - \frac{dH}{dm_1} t + \frac{dV}{dm_1} p + \frac{dE}{dm_1}.$$

bestimmt ist. Wir können entsprechende Fundamentalgleichungen für ein Gemenge von Gasen, in denen die Verhältnisse der Bestandtheile veränderlich sein sollen, aus folgenden Betrachtungen erhalten.

Es ist eine Regel, welche eine sehr allgemeine und in vielen Fällen sehr genaue experimentelle Bestätigung gestattet, dass wenn verschiedene flüssige oder feste Stoffe, welche verschiedene Gase oder Dämpfe entwickeln, gleichzeitig mit einem Gemenge dieser Gase (Fälle von chemischer Wirkung zwischen den Gasen ausgeschlossen) im Gleichgewicht sind, der Druck des Gasgemenges gleich der Summe der Drucke der Gase ist, welche von den verschiedenen flüssigen oder festen Stoffen einzeln genommen entwickelt werden. Daher hat für jeden dieser flüssigen oder festen Körper, das Potential für den Stoff, welchen er als Gas entwickelt, wenn jene im Gleichgewicht mit dem Gasgemenge sind, sehr nahe denselben Werth, als wenn der Körper mit seinem eigenen Gas allein im Gleichgewicht steht. Der Unterschied des Druckes zwischen beiden Fällen wird einen bestimmten Unterschied der Werthe des Potentials verursachen, doch können wir aus der Gleichung

$$\left(\frac{d\mu_1}{dp}\right)_{t, m} = \left(\frac{dv}{dm_1}\right)_{t, p, m}, \quad (272)$$

welche leicht aus (92) abzuleiten ist, ersehen, dass der Unterschied nur klein ist. In den meisten Fällen wird eine gewisse Absorption auftreten, welche jede Flüssigkeit den von den anderen entwickelten Gasen gegenüber ausübt; doch da es wohlbekannt ist, dass in Fällen, wo eine derartige Absorption in grossem Maasse stattfindet, die oben-

Ist der Bestandtheil, auf den sich dieses Potential bezieht, derjenige, welcher auch das Gas bildet, so haben wir wegen (269)

$$\log \frac{p}{a} = \frac{H-c-a}{a} + \frac{c+a}{a} \log t + \frac{v_1 - E}{at}.$$

Wird μ eliminirt, so erhalten wir die Gleichung

$$\log \frac{p}{a} = A - B \log t - \frac{C}{t} + D \frac{p}{t}$$

wo A , B , C und D Grössen bezeichnen, welche nur von der Zusammensetzung der Flüssigkeit abhängen, nämlich

$$\begin{aligned} A &= \frac{1}{a} \left(H - \frac{dH}{dm_1} - c - a + \frac{dk}{dm_1} \right) \\ B &= \frac{1}{a} \left(\frac{dk}{dm_1} - c - a \right) \\ C &= \frac{1}{a} \left(E - \frac{dE}{dm_1} \right) \quad D = \frac{1}{a} \frac{dV}{dm_1} \end{aligned}$$

Rücksichtlich einiger der hier abgeleiteten Gleichungen vergleiche der Leser Professor Kirchhoff „Ueber die Spannung des Dampfes von Mischungen aus Wasser und Schwefelsäure“, Pogg. Ann. 101, 612, 1858 und Dr. Rankine „On Saturated Vapors“, Phil. Mag. 31, 199. 1866.

genannte Regel keine Geltung hat, können wir schliessen, dass die Wirkung dieses Umstandes in den hier behandelten Fällen nur von secundärer Bedeutung ist. Vernachlässigen wir die kleinen durch diesen Umstand hervorgebrachten Unterschiede der Potentiale, so kann die Regel folgendermassen ausgesprochen werden.

Der Druck eines Gemenges verschiedener Gase ist gleich der Summe der Drucke der verschiedenen Gase, jedes derselben als für sich bei derselben Temperatur und mit gleichem Werthe seines Potentials bestehend angesehen.

Um uns eine klare Vorstellung von der praktischen Bedeutung des so ausgesprochenen Gesetzes bezüglich des Gleichgewichts zweier Flüssigkeiten mit dem Gasgemenge, welches sie entsenden, zu bilden, wenn keine der Flüssigkeiten die Dämpfe der anderen absorbiert, können wir uns eine lange, beiderseits geschlossene und in der Form eines W gebogene Röhre vorstellen, welche in jedem der absteigenden [216] Arme eine der Flüssigkeiten, und über denselben die Gase, welche sie entwickeln, enthält, nämlich die getrennten Gase an den Enden der Röhre und die gemischten Gase in der Mitte. Wir können das Ganze als im Gleichgewicht befindlich annehmen, indem die Druckunterschiede der Gase durch die Höhen der flüssigen Säulen ausgeglichen werden. Nun geht aus den S. 171—178 dargelegten Prinzipien hervor, dass in gleicher Höhe das Potential jedes Gases im gemischten Zustande denselben Werth hat, wie im ungemischten Zustande, und daher ist der oben formulirten Regel gemäss auch der Druck des Gasgemenges gleich der Summe der Drucke der getrennten Gase, wobei alle Drucke auf dasselbe Niveau zu beziehen sind. Nun beziehen sich die Versuche, auf welche die Regel begründet worden ist, wesentlich auf Gase in der Nachbarschaft von Flüssigkeitsflächen. Obwohl aber die Niveauunterschiede dieser Flächen erheblich sein können, so sind doch die entsprechenden Druckunterschiede in den Gassäulen sehr klein in allen Fällen, welche als unter die Gesetze der idealen Gase fallend angesehen werden können, da in solchen grosse Drucke nicht zulässig sind.

Wenden wir das obige Gesetz auf ein Gemenge idealer Gase an, und bezeichnen die auf verschiedene Gase bezüglichen Werthe durch beigefügte Ziffern, während Σ die Summe aller entsprechenden, durch Vertauschung dieser Ziffern zu bildenden Ausdrücke bezeichnet, so haben wir nach (270)

$$p = \Sigma_1 \left(a_1 e^{\frac{H_1 - c_1 - a_1}{a_1} t} \frac{c_1 + a_1}{a_1} e^{\frac{p_1 - E_1}{a_1 t}} \right) \quad (273)$$

Es wird gestattet sein, diese Gleichung vorläufig als die Fundamentalgleichung anzusehen, durch welche ein ideales Gasgemenge definiert wird, und nachträglich die Angemessenheit dieser Definition durch die aus ihr abgeleiteten Eigenschaften zu erhärten. Insbesondere wird es nöthig sein zu zeigen, dass ein so definiertes ideales Gasgemenge für den Fall, dass die Verhältnisse der Bestandtheile constant bleiben, alle Eigenschaften idealer Gase von unveränderlicher Zusammensetzung besitzt; auch wird es wünschenswerth sein, das Gleichgewicht eines derartigen Gasgemenges mit festen und flüssigen Stoffen mit Rücksicht auf die obige Regel strenger und eingehender zu untersuchen. Durch Differentiation und Vergleichung mit (98) erhalten wir

$$\frac{\eta}{v} = \Sigma \left((c_1 + a_1 - \frac{\mu_1 - E_1}{t}) e^{\frac{H_1 - c_1 - a_1}{a_1}} t^{a_1} e^{\frac{\mu_1 - E_1}{a_1 t}} \right) \quad (274)$$

$$[217] \left. \begin{aligned} \frac{m_1}{v} &= e^{\frac{H_1 - c_1 - a_1}{a_1}} t^{a_1} e^{\frac{\mu_1 - E_1}{a_1 t}} \\ \frac{m_2}{v} &= e^{\frac{H_2 - c_2 - a_2}{a_2}} t^{a_2} e^{\frac{\mu_2 - E_2}{a_2 t}} \\ &\text{etc.} \end{aligned} \right\} \quad (275)$$

Die Gleichungen (275) zeigen, dass die Beziehung zwischen der Temperatur, der Dichte und dem Potential eines Bestandtheils nicht durch die Gegenwart der anderen Bestandtheile beeinflusst ist. Sie können auch geschrieben werden

$$\left. \begin{aligned} \mu_1 &= E_1 + t \left(c_1 + a_1 - H_1 - c \log t + a_1 \log \frac{m_1}{v} \right) \\ &\text{etc.} \end{aligned} \right\} \quad (276)$$

Durch Elimination von $\mu_1, \mu_2 \dots$ aus (273) und (274) mittelst (275) und (276) erhalten wir

$$p = \Sigma_1 \frac{a_1 m_1 t}{v} \quad (277)$$

$$\eta = \Sigma_1 \left(m_1 H_1 + m_1 c_1 \log t + m_1 a_1 \log \frac{v}{m_1} \right). \quad (278)$$

Die Gleichung (277) drückt den bekannten Satz aus, dass der Druck eines Gasgemenges gleich der Summe der Drucke ist, welche die Bestandtheile zeigen würden, wenn sie bei gleichem Volum und gleicher Temperatur getrennt existirten. Die Gleichung (278) drückt ein ähnliches Prinzip betreffs der Entropie eines Gasgemisches aus.

Aus (276) und (277) können wir leicht die Fundamentalgleichung zwischen ψ, t, v, m_1, m_2 etc. erhalten. Denn indem wir die Werthe

von p, μ_1, μ_2 etc. aus diesen Gleichungen in (94) einführen, erhalten wir

$$\psi = \Sigma_1 \left(E_1 m_1 + m_1 t \left(c_1 - H_1 - c_1 \log t + a_1 \log \frac{m_1}{v} \right) \right). \quad (279)$$

Sehen wir das Verhältniss der verschiedenen Bestandtheile, als constant an, so kann die Gleichung vereinfacht werden, indem wir schreiben

$$\begin{aligned} m &\text{ für } \Sigma_1 m_1 \\ c m &\text{ für } \Sigma_1 (c_1 m_1) \\ a m &\text{ für } \Sigma_1 (a_1 m_1) \\ E m &\text{ für } \Sigma_1 (E_1 m_1) \end{aligned}$$

$$\text{und} \quad H m - a m \log m \text{ für } \Sigma_1 (H_1 m_1 - a_1 m_1 \log m_1)$$

Die Werthe von c, a, E und H sind alsdann constant und m bedeutet die Gesamtmenge des Gases. Da die Gleichung in dieser Weise auf die [218] Gestalt von (260) zurückgeführt wird, so ist es offenbar, dass ein ideales, nach (273) oder (279) definiertes Gasgemenge für den Fall, dass das Verhältniss seiner Bestandtheile unverändert bleibt, alle Eigenschaften, die wir für ein ideales Gas von unveränderlicher Zusammensetzung angenommen haben, aufweisen wird. Die Beziehungen zwischen den specifischen Wärmen des Gasgemenges bei constantem Volum und bei constantem Druck und den specifischen Wärmen seiner Bestandtheile werden durch die Gleichung dargestellt:

$$c = \Sigma_1 \frac{m_1 c_1}{m} \quad (280)$$

und

$$c + a = \Sigma_1 \frac{m_1 (c_1 + a_1)}{m}. \quad (281)$$

Wir haben schon gesehen, dass die Werthe von t, v, m_1, μ_1 in einem Gasgemenge denen gleich sind, welche für den für sich bestehenden Bestandtheil G_1 (auf welchen sich m_1 und μ_1 beziehen) möglich sind. Bezeichnen wir mit $p_1, r_1, \psi_1, \varepsilon_1, \chi_1, \zeta_1$ die zusammengehörigen Werthe der den Buchstaben entsprechenden und für das Gas G_1 als für sich bestehend geltenden Grössen, und dehnen diese Bezeichnung auf die anderen Bestandtheile aus, so haben wir gemäss (273), (274) und (279)

$$p = \Sigma_1 p_1, \quad r = \Sigma_1 r_1, \quad \psi = \Sigma_1 \psi_1 \quad (282)$$

woraus nach (87), (89) und (91)

$$\varepsilon = \Sigma_1 \varepsilon_1, \quad \chi = \Sigma_1 \chi_1, \quad \zeta = \Sigma_1 \zeta_1. \quad (283)$$

Die auf Gasgemenge bezüglichen Grössen $p, r, \psi, \varepsilon, \chi, \zeta$ können demnach als aus Theilen bestehend angesehen werden, welche den

einzelnen Bestandtheilen derart zugeschrieben werden können, dass zwischen den Theilen dieser Grössen, welche einem der Bestandtheile zugeschrieben werden, und der Menge, dem Potential, der Temperatur und dem Volum dieses Bestandtheils alle diejenigen Beziehungen bestehen, welche für den Bestandtheil bei einzelner Existenz gelten. In diesem Sinne werden wir das Gesetz von Dalton verstehen, dass jedes Gas für jedes andere ein Vacuum ist.

Es ist zu bemerken, dass alle diese Beziehungen verträglich und möglich für ein Gasgemenge sind, welches aus nicht idealen Gasen besteht, sogar ohne Einschränkung bezüglich der thermodynamischen Eigenschaften der einzelnen Gase. Sie sind alle Folgerungen des Gesetzes, dass der Druck in einem Gemenge verschiedener Gase gleich der Summe der Drucke der für sich bei gleicher Temperatur und gleichem Werthe ihres Potentials bestehenden verschiedenen Gase ist. Denn es mögen sich $p_1, r_1, \varepsilon_1, \psi_1, \chi_1, \zeta_1; p_2$ etc. auf die verschiedenen für sich bei gleichem Volum, Temperatur und Potential wie im Gasgemenge existirenden Gase beziehen; wenn

$$p = \sum_1 p_1$$

ist [219], dann ist

$$\left(\frac{dp}{d\mu_1}\right)_{t, v_2 \dots v_n} = \left(\frac{dp_1}{d\mu_1}\right)_t;$$

und daher ist gemäss (98) die Menge eines Gasbestandtheils G_1 im Gasgemenge die gleiche, wie im einzelnen Gas, auf das sich p_1, r_1 , etc. beziehen, und kann mit demselben Buchstaben m_1 bezeichnet werden. Auch ist

$$r_1 = v \left(\frac{dp}{dt}\right)_{v_1 \dots v_n} = v \sum_1 \left(\frac{dp}{dt}\right)_{v_1} = \sum_1 r_1$$

woher weiter gemäss (93) bis (96)

$$\varepsilon = \sum_1 \varepsilon_1, \quad \psi = \sum_1 \psi_1, \quad \chi = \sum_1 \chi_1, \quad \zeta = \sum_1 \zeta_1.$$

Alle dieselben Beziehungen werden gleichfalls gelten, wenn der Werth von ψ für das Gasgemenge der Summe der Werthe dieser Function für die einzelnen Bestandtheile ist, wenn diese für sich in gleicher Menge wie im Gasgemisch, und bei der Temperatur und dem Volum des Gemisches bestehen. Denn werden $p_1, r_1, \varepsilon_1, \psi_1, \chi_1, \zeta_1; p_2$, etc. als auf die für sich existirenden Bestandtheile bezüglich defnirt, so haben wir

$$\psi = \sum_1 \psi_1.$$

woher

$$\left(\frac{d\psi}{dm_1}\right)_{t, v, m} = \left(\frac{d\psi_1}{dm_1}\right)_{t, v}^1).$$

1) Das Suffix m nach einem Differentialquotienten, der sich auf einen Körper mit mehreren unabhängig veränderlichen Bestandtheilen bezieht, ist hier und überall

Daher hat nach (88) das Potential μ_1 im Gasgemenge denselben Werth, wie in dem für sich bestehenden Gase. Ausserdem ist

$$\eta = - \left(\frac{d\psi}{dt} \right)_{v, m} = - \sum_1 \left(\frac{d\psi_1}{dt} \right)_{v, m} = \sum_1 \eta_1$$

und

$$p = - \left(\frac{d\psi}{dv} \right)_{t, m} = - \sum_1 \left(\frac{d\psi_1}{dv} \right)_{t, m} = \sum_1 p_1,$$

woraus

$$\varepsilon = \sum_1 \varepsilon_1, \quad \chi = \sum_1 \chi_1, \quad \zeta = \sum_1 \zeta_1.$$

Jedesmal, wenn Körper sich ohne Austausch von Wärme oder Arbeit zwischen sich und äusseren Körpern verbinden, ist die Energie des durch die Verbindung entstandenen Körpers nothwendig gleich der Summe der Energien der in Verbindung getretenen Körper. Im Falle idealer Gasgemenge, kann, falls die anfänglichen Temperaturen der sich verbindenden Gasmassen dieselben sind [220] (ob diese Gasmassen nun völlig verschiedene Gase seien, oder Gasgemenge, welche nur bezüglich der Verhältnisse ihrer Bestandtheile verschieden sind), die eben erwähnte Bedingung nur erfüllt sein, wenn die Temperatur des entstehenden Gasgemenges gleichfalls dieselbe ist. Bei solchen Verbindungen wird daher die Schlusstemperatur mit der Anfangstemperatur übereinstimmen.

Betrachten wir eine senkrechte Säule eines im Gleichgewicht befindlichen Gasgemenges, und bezeichnen die Dichtigkeiten eines der Bestandtheile an zwei verschiedenen Punkten mit γ_1 und γ_1' , so haben wir nach (275) und (234)

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_1'} = e^{\frac{p_1 - p_1'}{a_1 t}} = e^{\frac{g(h' - h)}{a_1 t}} \quad (284)$$

Aus dieser Gleichung, in welcher wir die mit dem Accent versehenen Grössen als constant ansehen können, geht hervor, dass die Beziehung zwischen der Dichte eines Bestandtheils und seiner Höhe durch die Gegenwart der anderen Bestandtheile nicht beeinflusst wird.

Die bei einem umkehrbaren Vorgang der Trennung oder Verbindung von idealen Gasgemengen bei constanter Temperatur, oder unter der Bedingung, dass die Temperaturen der ursprünglichen und schliesslichen Gasmassen, und die Temperatur der einzigen benutzten Wärme- oder Kältequelle alle dieselben seien, erhaltene oder verbrauchte Arbeit kann aus dem Unterschied der Summen der Werthe

in dieser Abhandlung so verstanden, dass alle Grössen m_1, m_2 , etc. ausser denen, deren Differentiale in dem mit dem Suffix versehenen Ausdrücke vorkommen, als constant bei der Differentiation anzusehen sind.

von ψ für die ursprünglichen und die schliesslichen Gasmassen gefunden werden. (Vgl. S. 107 und 108.) Aus der Gleichung (279) ist ersichtlich, dass die Arbeit gleich der Summe der Einzelarbeiten ist, welche erhalten oder verbraucht würden, wenn man in jedem einzelnen Bestandtheil für sich dieselben Aenderungen der Dichte hervorrufen wollte, welche er in dem wirklichen Vorgang erfährt, für den die Arbeit zu bestimmen ist¹⁾.

Wir wollen nun zu der Betrachtung des Gleichgewichts einer Flüssigkeit mit einem Gase, welches sie entsendet, zurückkehren, insofern dieses durch die Gegenwart verschiedener Gase beeinflusst wird, wenn die mit der Flüssigkeit in Berührung befindliche Gasmasse als ein ideales Gasgemenge angesehen werden kann.

Es mag zuerst bemerkt werden, dass die Dichte des von der Flüssigkeit entsendeten Gases durch die Gegenwart anderer Gase nicht beeinflusst wird, falls diese nicht von der Flüssigkeit absorbiert werden, und die Flüssigkeit auf irgend eine Weise gegen den von den fremden Gasen herrührenden Druck geschützt ist. Dies kann durch Trennung der flüssigen und gasförmigen [221] Masse mittelst einer Scheidewand, welche für die Flüssigkeit durchlässig ist, geschehen. Dadurch ist es leicht, die Flüssigkeit bei irgend einem constanten Drucke zu erhalten, der nicht grösser ist, als der des Gases. Das Potential des Stoffes, welchen die Flüssigkeit als Gas entwickelt, wird in jener constant bleiben, und daher wird das Potential desselben Stoffes im Gase, sowie die Dichte desselben im Gase, und der ihm zukommende Antheil des Gasdruckes durch die Gegenwart der anderen Bestandtheile des Gases nicht beeinflusst.

Treffen sich aber Gas und Flüssigkeit unter gewöhnlichen Verhältnissen, d. h. in einer freien ebenen Fläche, so ist der Druck in beiden nothwendig derselbe, und ebenso der Werth des Potentials jedes gemeinsamen Bestandtheils S_1 . Es möge die Dichte eines unlöslichen Gasbestandtheiles sich ändern, während die Zusammensetzung der Flüssigkeit und die Temperatur unverändert bleiben. Bezeichnen wir die Zunahme des Druckes und die des Potentials von S_1 mit $d p$ und $d \mu_1$, so haben wir nach (272)

$$d \mu_1 = \left(\frac{d \mu_1}{d p} \right)_{t, m}^{(L)} d p = \left(\frac{d v}{d m_1} \right)_{t, p, m}^{(L)} d p$$

¹⁾ Dies Ergebniss ist von Lord Ragleigh gegeben worden. (Phil. Mag. 49 311. 1875.) Es ist zu bemerken, dass die Gleichung (279) aus diesem Prinzip in Verbindung mit der Gleichung (260), welche die gewöhnlich für vollkommene Gase angenommenen Eigenschaften darstellt, abgeleitet werden kann.

wo der Index (L) bezeichnet, dass der damit behaftete Ausdruck sich auf die Flüssigkeit bezieht (Ausdrücke ohne solchen Index beziehen sich auf das Gas allein, oder auf Gas und Flüssigkeit zusammen). Da ferner das Gas ein ideales Gasgemenge ist, so ist die Beziehung zwischen p_1 und μ_1 dieselbe, als wenn der Bestandtheil S_1 für sich bei derselben Temperatur existirte, und daher folgt nach (268)

$$\begin{aligned} d\mu_1 &= a_1 t d \log p_1. \\ \text{Daher ist} \quad a_1 t d \log p_1 &= \left(\frac{dv}{dm_1} \right)_{t, p, m}^{(L)} dp. \end{aligned} \quad (285)$$

Dies kann alsbald integrirt werden, wenn wir den Differentialquotienten rechter Hand als constant ansehen, was mit grosser Annäherung richtig ist. Wir können ein einfacheres aber nicht so genaues Ergebniss erhalten, wenn wir die Gleichung in der Gestalt schreiben

$$dp_1 = \gamma_1 \left(\frac{dv}{dm_1} \right)_{t, p, m}^{(L)} dp, \quad (286)$$

wo γ_1 die Dichte des Bestandtheiles S_1 im Gase bedeutet, und unter der Annahme integriren, dass dieser Werth constant ist. Dies ergiebt

$$p_1 - p_1' = \gamma_1 \left(\frac{dv}{dm_1} \right)_{t, p, m}^{(L)} (p - p'). \quad (287)$$

wo p_1' und p' die Werthe von p_1 und p für den Fall, dass der unlösliche Theil des Gases abwesend ist, darstellen. •Es ist zu bemerken, dass $p - p'$ nahe gleich dem Druck des unlöslichen Bestandtheiles in der Phase des Gasgemenges ist, auf welches sich p_1 bezieht. S_1 ist nicht nothwendig [222] der einzige gemeinsame Bestandtheil des Gases und der Flüssigkeit. Sind deren andere vorhanden, so können wir die Zunahme des jedem zugehörigen Antheils am Druck in Gasgemenge mittelst Gleichungen finden, welche von der letzten nur um die beigeschriebenen Ziffern verschieden sind.

Wir wollen nun die Wirkung eines Gases untersuchen, welches einigermassen absorbirt wird und welches daher genau gesprochen als ein Bestandtheil der Flüssigkeit betrachtet werden muss. Wir können mit der allgemeinen Betrachtung des Gleichgewichts eines Gasgemenges beginnen, welches aus den zwei Bestandtheilen S_1 und S_2 nebst einer aus denselben Bestandtheilen gebildeten Flüssigkeit besteht. Unter Benutzung einer der früheren ähnlichen Bezeichnungsweise haben wir gemäss (98) für constante Temperatur

$$dp = \gamma_1 d\mu_1 + \gamma_2 d\mu_2,$$

und

$$dp = \gamma_1^{(L)} d\mu_1 + \gamma_2^{(L)} d\mu_2$$

woraus

$$(\gamma_1^{(L)} - \gamma_1) d\mu_1 = (\gamma_2 - \gamma_2^{(L)}) d\mu_2.$$

Ist nun das Gas ein ideales Gasgemisch, so gilt

$$d\mu_1 = \frac{a_1 t}{p_1} dp_1 = \frac{dp_1}{\gamma_1}, \quad \text{und} \quad d\mu_2 = \frac{a_2 t}{p_2} dp_2 = \frac{dp_2}{\gamma_2},$$

und daher

$$\left(\frac{\gamma_1^{(L)}}{\gamma_1} - 1 \right) dp_1 = \left(1 - \frac{\gamma_2^{(L)}}{\gamma_2} \right) dp_2. \quad (288)$$

Wir können nun annehmen, dass S_1 der Hauptbestandtheil der Flüssigkeit ist, und S_2 ein von der Flüssigkeit in geringem Masse absorbirtes Gas. In solchen Fällen ist bekanntlich das Verhältniss der Dichte des Stoffes S_2 in der Flüssigkeit und im Gase für eine gegebene Temperatur annähernd constant. Bezeichnen wir diese Constante mit A , so haben wir

$$\left(\frac{\gamma_1^{(L)}}{\gamma_1} - 1 \right) dp_1 = (1 - A) dp_2. \quad (289)$$

Es würde leicht sein, diese Gleichung zu integriren, wenn man γ_1 als Veränderliche betrachtet, doch da nothwendigerweise die Aenderung des Werthes von p_1 sehr klein ist, so erlangen wir genügende Genauigkeit, wenn wir γ_1 ebenso wie $\gamma_1^{(L)}$ als constant ansehen. Wir erhalten alsdann

$$\left(\frac{\gamma_1^{(L)}}{\gamma_1} - 1 \right) (p_1 - p_1') = (1 - A) p_2, \quad (290)$$

wo p_1' den Dampfdruck der reinen Flüssigkeit S_1 bezeichnet. Es ist zu bemerken, dass wenn $A = 1$ ist, die Gegenwart des Gases S_2 den Druck oder die Dichte des Gases S_1 nicht beeinflusst. Ist $A < 1$, so sind Druck und Dichte des Gases S_1 grösser, als bei Abwesenheit von S_2 und für $A > 1$ gilt das Umgekehrte.

[223] Die Eigenschaften eines idealen Gasgemenges (entsprechend der angenommenen Definition) beim Gleichgewicht mit Flüssigkeiten oder festen Körpern sind ausführlich entwickelt worden, weil nur in Bezug auf diese Eigenschaften Abweichungen von den gewöhnlich den vollkommenen Gasen zugeschriebenen Eigenschaften bestehen. Da der Druck eines mit Dampf gesättigten Gases gewöhnlich kleiner als die Summe der aus der Dichte derselben und der des gesättigten Dampfes berechneten Drucke angegeben wird, während unsere Formel sie etwas grösser angiebt, wenn das Gas unlöslich ist, so erscheint es als wenn in dieser Beziehung unsere Formeln weniger genau seien als die Regel, nach welcher der Druck des mit Dampf gesättigten Gases gleich der Summe der beiden erwähnten Drucke ist. Doch

wird der Leser bemerken, dass die Grösse der fraglichen Werthe nicht so erheblich ist, dass ein Gewicht auf diesen Umstand gelegt werden kann.

Es ist gleichfalls zu bemerken, dass der Ausspruch des Dalton'schen Gesetzes, welchen wir angenommen haben, während er zur Vervollständigung der Theorie der Gasgemenge (bezüglich einer bestimmten Klasse von Eigenschaften) dient, nichts in Bezug auf feste oder flüssige Stoffe aussagt. Indessen würde die gewöhnliche Regel, das die für das Gleichgewicht mit einem festen oder flüssigen Stoff erforderliche Dichte eines Gases durch die Gegenwart eines anderen Gases, das von dem flüssigen oder festen Körper nicht absorbiert wird, keine Aenderung erfährt, bei strikter Auffassung zu Schlüssen bezüglich dieser festen oder flüssigen Stoffe führen, welche ganz unzulässig sind. Um dies zu zeigen, wollen wir die Richtigkeit der erwähnten Regel annehmen. Es sei S_1 der gemeinsame Bestandtheil der gasförmigen, wie der festen oder flüssigen Masse, und S_2 das unlösliche Gas, und die Grössen, welche sich auf das Gas beziehen, sollen, wo erforderlich, mit dem Index (G), die auf die Flüssigkeit oder den festen Körper bezüglichen mit dem Index (L) versehen werden. Während nun das Gas im Gleichgewicht mit dem flüssigen oder festen Körper ist, soll die Menge von S_2 , welche er enthält, um dm_1 wachsen, während sein Volum und die Menge des anderen Bestandtheiles, welche er enthält, constant bleiben. Das Potential für S_1 in dem Gase erhält den Zuwachs

$$\left(\frac{d\mu_1}{dm_2}\right)_{t, v, m}^{(G)} dm_2$$

und der Druck den Zuwachs

$$\left(\frac{dp}{dm_2}\right)_{t, v, m}^{(G)} dm_2.$$

Soll der flüssige oder feste Körper im Gleichgewicht mit dem Gase bleiben, so muss er dieselben Aenderungen der Werthe μ_1 und p erfahren. Nach (272) ist aber

$$\left(\frac{d\mu_1}{dp}\right)_{t, m}^{(L)} = \left(\frac{dv}{dm_1}\right)_{t, p, m}^{(L)}.$$

(224) Somit folgt

$$\left(\frac{dv}{dm_1}\right)_{t, p, m}^{(L)} = \frac{\left(\frac{d\mu_1}{dm_2}\right)_{t, v, m}^{(G)}}{\left(\frac{dp}{dm_2}\right)_{t, v, m}^{(G)}}$$

Nun ist zu bemerken, dass die linke Seite der Gleichung sich ausschliesslich auf den flüssigen oder festen Körper bezieht, die rechte

ausschliesslich auf das Gas. Nun können wir annehmen, dass dieselbe Gasmenge fähig ist, mit mehreren verschiedenen flüssigen oder festen Körpern im Gleichgewicht zu stehen, und demgemäss muss die linke Seite der Gleichung für alle diese flüssigen oder festen Körper denselben Werth haben, was ganz unannehmbar ist. Im einfachsten Falle, dass die Flüssigkeit oder der feste Körper aus demselben Stoffe bestehen, wie der Dampf, den sie entwickeln, ist es klar, dass der Ausdruck den reciproken Werth der Dichte des flüssigen oder festen Körpers darstellt. Wenn daher ein Gas sich mit einem seiner Bestandtheile in Gleichgewicht befindet, welcher gleichzeitig in fester und in flüssiger Gestalt vorhanden ist (wenn z. B. ein feuchtes Gas sich im Gleichgewicht mit Wasser und Eis befindet), so würde folgen, dass der flüssige und der feste Körper dieselbe Dichte haben müssten.

Die vorstehenden Betrachtungen scheinen ausreichend zu sein, um die gewählte Definition eines idealen Gasgemenges zu rechtfertigen. Es ist im Uebrigen unwesentlich, ob wir diese Definition als durch Gleichung (273) oder (279) oder durch irgend eine andere hieraus ableitbare Fundamentalgleichung ausgedrückt betrachten.

Die Fundamentalgleichungen für ein ideales Gasgemenge, welche den Gleichungen (255), (265) und (271) entsprechen, können leicht aus diesen Gleichungen durch umgekehrte Anwendung der auf S. 186 gegebenen Substitutionen abgeleitet werden. Dieselben sind

$$\Sigma_1 (c_1 m_1) \log \frac{\varepsilon - \Sigma_1 (E_1 m_1)}{\Sigma_1 (c_1 m_1)} = \eta + \Sigma_1 (a_1 m_1 \log \frac{m_1}{v} - H_1 m_1), \quad (291)$$

$$\begin{aligned} \Sigma_1 (c_1 m_1 + a_1 m_1) \log \frac{\chi - \Sigma_1 (E_1 m_1)}{\Sigma_1 (c_1 m_1 + a_1 m_1)} \\ = \eta + \Sigma_1 \left(a_1 m_1 \log \frac{p m_1}{\Sigma_1 (a_1 m_1)} - H_1 m_1 \right), \end{aligned} \quad (292)$$

$$\begin{aligned} \zeta = \Sigma_1 \left(E_1 m_1 + m_1 t (c_1 + a_1 - H_1) \right) \\ - \Sigma_1 (c_1 m_1 + a_1 m_1) t \log t + \Sigma_1 \left(a_1 m_1 t \log \frac{p m_1}{\Sigma_1 (a_1 m_1)} \right). \end{aligned} \quad (293)$$

Die Bestandtheile, auf welche sich die Fundamentalgleichungen (273), (279), (291), (292), (293) beziehen, können ihrerseits Gasgemenge sein. Wir können beispielsweise die Fundamentalgleichungen für ein binäres Gasgemenge [225] auf ein Gemenge von Wasserstoff und atmosphärischer Luft anwenden, oder auf irgend ein ternäres Gemenge, in welchem das Verhältniss zweier Bestandtheile dasselbe bleibt. In der That kann die Form der Gleichung (279), welche sich auf ein

Gasgemenge aus einer bestimmten Zahl von Bestandtheilen bezieht, leicht auf die Form für ein Gasgemenge mit einer kleineren Anzahl von Bestandtheilen gebracht werden, wenn die Verhältnisse einiger dieser Bestandtheile unveränderlich gemacht werden. Die erforderlichen Substitutionen werden den auf S. 186 gegebenen ähnlich sein. Doch müssen die Bestandtheile bezüglich der Gase, durch deren Mischung sie gebildet werden, gänzlich von einander verschieden sein. Wir können beispielsweise nicht die Gleichung (279) auf ein Gasgemenge anwenden, dessen Bestandtheile Sauerstoff und Luft sind. Es würde thatsächlich nicht schwierig sein, eine Fundamentalgleichung für ein derartiges Gemenge mit Bezug auf die bezeichneten Gase als Bestandtheile aufzustellen. Eine solche Gleichung könnte aus (279) durch die entsprechenden Substitutionen gebildet werden. Das Resultat würde aber eine Gleichung von verwickelterer Gestalt, als (279) sein. Eine chemische Verbindung ist dagegen bezüglich des Dalton'schen Gesetzes und bezüglich aller oben gegebenen Gleichungen als völlig verschieden von ihren Bestandtheilen anzusehen. So ist ein Gemenge von Sauerstoff, Wasserstoff und Wasserdampf als ein ternäres Gemenge anzusehen, welches die drei genannten Bestandtheile enthält. Dies gilt sicher, wenn die Menge der gasförmigen Verbindung und ihrer Bestandtheile sämmtlich ohne Aenderung von Druck oder Volum unabhängig Veränderliche im Gasgemenge sind. Fälle, in welchen diese Grössen nicht in solchem Sinne unabhängig sind, werden weiter unten zur Betrachtung gelangen.

Schlussfolgerungen bezüglich der Potentiale in flüssigen und festen Körpern.

Gleichungen wie (264), (268), (276), mittelst deren die Werthe von Potentialen in reinen oder gemischten Gasen aus Grössen abgeleitet werden können, die der unmittelbaren Messung zugänglich sind, haben ein Interesse, welches nicht auf die Theorie der Gase beschränkt ist. Denn da die Potentiale der unabhängig veränderlichen Bestandtheile, welche coexistirenden flüssigen und gasförmigen Massen gemeinsam angehören, in beiden gleiche Werthe haben, so liefern im Allgemeinen solche Ausdrücke ein Hilfsmittel, um für Flüssigkeiten wenigstens annähernd das Potential für jeden unabhängig veränderlichen Bestandtheil zu ermitteln, welcher im Gaszustande bestehen kann. Denn obwohl nicht jeder Zustand einer Flüssigkeit in Berührung mit einer gasförmigen Masse existenzfähig ist, so wird es doch, falls einer der Bestandtheile der Flüssigkeit flüchtig ist, stets möglich sein, sie durch eine Aenderung des Druckes allein bei un-

geänderter Temperatur und Zusammensetzung in einen Zustand zu bringen, für welchen eine coexistirende Phase von Dampf besteht, in welchem [226] die Werthe der Potentiale der flüchtigen Bestandtheile der Flüssigkeit aus den Dichten dieser Stoffe im Dampfe abgeleitet werden können. Die durch die Druckverminderung hervorgerufenen Aenderungen der Potentiale in der Flüssigkeit werden im Allgemeinen im Vergleich zu den durch die Aenderung der Temperatur oder der Zusammensetzung bedingten ganz geringfügig sein und können übrigens mittelst Gleichung (272) bestimmt werden. Dieselbe Betrachtung findet auf flüchtige feste Körper bezüglich der Bestimmung des Potentials für den Stoff eines festen Körpers Anwendung.

Als Anwendung dieser Methode zur Bestimmung von Potentialen in Flüssigkeiten wollen wir das Gesetz von Henry bezüglich der Absorption von Gasen in Flüssigkeiten zur Bestimmung der Beziehung zwischen der Gasmenge, die in einer Flüssigkeitsmasse enthalten ist, und ihrem Potential benutzen. Wir nehmen an, dass die Flüssigkeit sich mit dem Gas im Gleichgewicht befindet; $m_1^{(G)}$ sei die Gasmenge, welche als solche existirt, $m_1^{(L)}$ die Menge desselben Stoffes, welche in der Flüssigkeitsmasse enthalten ist, μ_1 das gemeinsame Potential dieses Stoffes in der Flüssigkeit und dem Gase, $v^{(G)}$ und $v^{(L)}$ die Volume von Gas und Flüssigkeit. Ist das absorbirte Gas ein sehr kleiner Theil der Flüssigkeit, so haben wir nach dem Henry'schen Gesetz

$$\frac{m_1^{(L)}}{v^{(L)}} = A \frac{m_1^{(G)}}{v^{(G)}} \quad (294)$$

wo A eine Function der Temperatur ist; und nach (276)

$$\mu_1 = B + C \log \frac{m_1^{(G)}}{v^{(G)}} \quad (295)$$

wo B und C Functionen der Temperatur sind. Daher ist

$$\mu_1 = B + C \log \frac{m_1^{(L)}}{Av^{(L)}} \quad (296)$$

Man wird bemerken, dass (abgesehen von den Unterschieden der Bezeichnung) diese Gleichung in der Form mit der Gleichung (216) äquivalent ist, welche durch Betrachtungen a priori über die wahrscheinliche Beziehung zwischen der Menge eines kleinen Bestandtheiles und seinem Potential abgeleitet worden ist. Absorbirt eine Flüssigkeit mehrere Gase gleichzeitig, so werden mehrere Gleichungen von der Form (296) bestehen, welche gleichzeitig Geltung haben, und welche wir als äquivalent mit den Gleichungen (217), (218) betrachten

können. Die Grössen A und C in (216), sowie die entsprechenden Werthe in (217) und (218) wurden als Functionen von Temperatur und Druck angesehen, da aber die Potentiale in Flüssigkeiten vom Druck nur wenig abhängen, so können wir voraussehen, dass im Falle der Flüssigkeiten diese Grössen als Functionen der Temperatur allein betrachtet werden können.

[227] Bezüglich der Gleichungen (216), (217), (218) können wir nun bemerken, dass sie wegen (264) und (276) als gültig für ideale Gase und Gasgemische erwiesen sind und zwar nicht nur für Bestandtheile, welche nur einen kleinen Antheil des gesammten Gasgemenges ausmachen, sondern ohne diese Einschränkung und auch nicht bloss angenähert, sondern absolut. Es ist bemerkenswerth, dass in diesem Falle die Grössen A und C Functionen der Temperatur allein und sogar unabhängig von der Natur der Gasmasse sind, ausgenommen den besonderen Bestandtheil, auf welchen sie sich beziehen. Da alle gasförmigen Körper nach der allgemeinen Annahme sich den Gesetzen der idealen Gase bei genügender Verdünnung annähern, so können wir diese Gleichungen als annähernd für alle Gase gültig ansehen, deren Dichte hinreichend klein ist. Ist die Dichte der Gasmasse sehr gross, die Partialdichte des fraglichen Bestandtheils aber sehr klein, so werden die Gleichungen wahrscheinlich gültig bleiben, nur werden die Werthe von A und C nicht mehr ganz unabhängig vom Druck oder von der Zusammensetzung der Masse bezüglich ihrer Hauptbestandtheile sein. Ebenso werden diese Gleichungen, wie wir oben gesehen haben, auf die Potentiale von solchen Stoffen in flüssigen Körpern anwendbar sein, deren Dichte in der Flüssigkeit sehr klein ist, wenn nur diese Bestandtheile im gasförmigen Zustande bestehen können, und dem Henry'schen Gesetz folgen. Dies scheint darauf hinzudeuten, dass das durch diese Gleichungen ausgedrückte Gesetz eine sehr ausgedehnte Anwendung hat.

Betrachtungen über die Zunahme der Entropie durch Mischung von Gasen mittelst Diffusion.

Aus der Gleichung (278) können wir leicht die Zunahme der Entropie berechnen, welche eintritt, wenn zwei verschiedene Gase durch Diffusion sich vermischen, während Druck und Temperatur constant bleiben. Die Gasmengen mögen so gewählt sein, dass ursprünglich jedes der Gase die Hälfte des Gesamtvolums einnimmt. Nennen wir dies Volum v , so beträgt die Zunahme der Entropie

$$m_1 a_1 \log V + m_2 a_2 \log V - m_1 a_1 \log \frac{V}{2} - m_2 a_2 \log \frac{V}{2}$$

oder

$$(m_1 a_1 + m_2 a_2) \log 2.$$

Nun ist

$$m_1 a_1 = \frac{p V}{1 t} \text{ und } m_2 a_2 = \frac{p V}{2 t}.$$

Es kann somit die Zunahme der Entropie durch den Ausdruck dargestellt werden

$$\frac{p V}{t} \log 2. \quad (297)$$

Es ist bemerkenswerth, dass der Werth dieses Ausdruckes von der Natur der Gase unabhängig ist, wenn nur die Mengen der gemachten Voraussetzung entsprechen, nur müssen die Gase, welche gemengt werden [228], von verschiedener Natur sein. Bringen wir zwei Gasmassen von derselben Natur in Berührung, so werden sie sich auch vermischen, aber ohne Entropiezunahme. In Hinsicht auf die Beziehung, in welchem dieser Fall mit dem vorigen steht, müssen wir uns die nachstehenden Betrachtungen gegenwärtig halten. Wenn wir sagen, dass bei der angenommenen Vermischung zweier Gase durch Diffusion die Energie constant bleibt und die Entropie eine gewisse Zunahme erfährt, so meinen wir, dass die Gase mittelst gewisser Aenderungen äusserer Körper, z. B. durch den Uebergang einer bestimmten Wärmemenge von einem heisseren zu einem kälteren Körper wieder getrennt und auf dasselbe Volum und dieselbe Temperatur, welche sie ursprünglich hatten, gebracht werden können. Sagen wir aber, dass keine Aenderung der Energie oder Entropie eintritt, wenn zwei Gasmassen von derselben Natur unter gleichen Verhältnissen gemischt werden, so meinen wir nicht, dass die gemischten Gase ohne die Mitwirkung äusserer Körper wieder getrennt werden können. Die Trennung der Gase ist im Gegentheil gänzlich unmöglich. Wir nennen die Energie und Entropie der beiden gemischten Gasmassen der der ungemischten gleich, weil wir keinerlei Unterschied in der Substanz der beiden Massen erkennen können. Wenn wir, nachdem Gase von verschiedener Art vermischt sind, fragen, welche Aenderung äusserer Körper erforderlich ist, um das Gebilde in seinen früheren Zustand zu bringen, so meinen wir nicht einen Zustand, in welchem jedes Theilchen mehr oder weniger genau den Ort wieder einnehmen soll, den es in einem früheren Augenblick gehabt hat, sondern nur einen Zustand, welcher von dem früheren in seinen messbaren Eigenschaften nicht verschieden ist. Auf derartig unvollständig definirte Zustände der Gebilde bezieht sich gerade die Thermodynamik.

Wenn aber derartige Betrachtungen erklären, warum die Mischung von Gasmassen derselben Art so wesentlich verschieden von der Mischung von Gasmassen von verschiedener Art sind, so ist darum die Thatsache nicht weniger bemerkenswerth, dass die Zunahme der Entropie, welche durch die Vermischung in dem angenommenen Falle hervorgebracht wird, von der Natur der Gase nicht abhängig ist.

Nun können wir ohne Verletzung der allgemeinen Gasgesetze, welche in unseren Gleichungen niedergelegt sind, annehmen, dass ausser den bekannten Gasen noch andere existiren, und es scheint keine Grenze der Aehnlichkeit zu geben, welche zwischen zwei solchen Gasen existiren kann. Die Zunahme der Entropie aber, welche durch die Mischung gegebener Volume der Gase von gegebenem Druck und gegebener Temperatur bedingt wird, ist unabhängig von dem Grad der Unähnlichkeit oder Aehnlichkeit zwischen ihnen. Wir können uns also den Fall zweier Gase vorstellen, welche absolut dieselben (messbaren und molekularen) Eigenschaften besitzen, solange sie als Gase in reinem oder gemischtem Zustande existiren [229], welche sich aber bezüglich der Anziehung zwischen ihren Atomen und den Atomen gewisser anderer Stoffe, und daher bezüglich ihrer Tendenz, sich mit solchen Stoffen zu verbinden, unterscheiden. Bei der Mischung solcher Gase würde eine Entropiezunahme eintreten, obwohl der Mischungsvorgang, dynamisch betrachtet, in seinen kleinsten Einzelheiten (selbst was den genauen Weg jedes einzelnen Atoms betrifft) absolut identisch mit Vorgängen sein kann, welche ohne Entropiezunahme verlaufen. In dieser Hinsicht besteht ein scharfer Gegensatz zwischen Entropie und Energie. Wenn derartige Gase gemischt sind, besteht ferner keine grössere Unmöglichkeit der Trennung der beiden Arten Molekeln mittelst ihrer gewöhnlichen Bewegungen in der Gasmasse ohne jeden besonderen äusseren Einfluss, als bezüglich der Trennung einer homogenen Gasmasse in dieselben beiden Theile, aus denen sie vorher bestanden hatten, wenn diese vermischt worden sind. Mit anderen Worten, die Unmöglichkeit einer nicht compensirten Abnahme der Entropie scheint auf eine Unwahrscheinlichkeit reducirt zu sein.

Es ist vielleicht in der molekularen Theorie der Gase keine Thatsache so wohl begründet, als dass die Zahl der Molekeln in einem gegebenen Volum bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur den gleichen Werth für alle Arten Gas hat, wenn diese sich in einem Zustand befinden, wo die Gesetze der idealen Gase Anwendung haben.

Daher muss der Werth $\frac{pV}{t}$ in (297) vollständig durch die Zahl der

Molekeln, welche vermischt werden, bestimmt sein. Auch die Zunahme der Entropie ist somit auch durch die Anzahl dieser Molekeln bestimmt, und ist unabhängig von deren dynamischen Zuständen und dem Grade der Verschiedenheit zwischen ihnen.

Das Ergebniss ist von ähnlicher Beschaffenheit, wenn das Volum der vermischten Gase nicht gleich ist, sowie wenn mehrere Arten Gas vermischt werden. Bezeichnen wir mit v_1, v_2, \dots die ursprünglichen Volume der verschiedenen Arten Gas, und mit V wie früher das Gesamtvolum, so kann die Zunahme der Entropie in der Form geschrieben werden

$$\Sigma (m_1 a_1) \log V - \Sigma (m_1 a_1, \log v_1)$$

Bezeichnen wir nun mit r_1, r_2, \dots die Zahl der Molekeln der verschiedenen Gasarten, so haben wir

$$r_1 = C m_1 a_1, \quad r_2 = C m_2 a_2, \text{ etc.}$$

wo C eine Constante bedeutet. Daher ist

$$v_1 : V :: m_1 a_1 : \Sigma_1 (m_1 a_1) :: r_1 : \Sigma r_1$$

und die Zunahme der Entropie kann geschrieben werden

$$\frac{\Sigma_1 r_1 \log \Sigma_1 r_1 - \Sigma_1 (r_1 \log r_1)}{C} \quad (298)$$

[230] **Die Phasen zerstreuter Energie eines idealen Gasgemenges, deren Bestandtheile in chemischer Wechselwirkung stehen.**

Wir wollen nun zu der Betrachtung der Phasen zerstreuter Energie (vgl. S. 169) eines idealen Gasgemenges übergehen, in welchem die Zahl der näheren Bestandtheile die der Grundbestandtheile übersteigt.

Wir nehmen zunächst an, ein ideales Gasgemenge habe die gasförmigen Bestandtheile G_1, G_2 und G_3 , deren Einheiten durch $\mathcal{G}_1, \mathcal{G}_2, \mathcal{G}_3$ bezeichnet seien, und bei der Analyse ergebe

$$\mathcal{G}_3 = \lambda_1 \mathcal{G}_1 + \lambda_2 \mathcal{G}_2 \quad (299)$$

wo λ_1 und λ_2 positive Constanten bezeichnen, zwischen denen die Beziehung $\lambda_1 + \lambda_2 = 1$ besteht. Die Phasen, welche wir zu betrachten haben, sind die, bei welchen die Energie des Gasgemenges für constante Werthe der Entropie, des Volums und der Mengen G_1 und G_2 , letztere durch vollständige Analyse bestimmt, ein Minimum ist. Für solche Phasen gilt nach (86)

$$\mu_1 \delta m_1 + \mu_2 \delta m_2 + \mu_3 \delta m_3 \geq 0. \quad (300)$$

für solche Werthe der Variationen, welche die Mengen von G_1 und G_2 , wie sie durch vollständige Analyse bestimmt werden, nicht ändern.

Werthe von δm_1 , δm_2 , δm_3 , welche proportional λ_1 , λ_2 , -1 sind, und nur solche, sind offenbar im Einklang mit dieser Einschränkung, daher ist

$$\lambda_1 \mu_1 + \lambda_2 \mu_2 = \mu_3. \quad (301)$$

Setzen wir in diese Gleichung die Werthe von μ_1 , μ_2 und μ_3 aus (276), so erhalten wir nach Ordnung der Glieder und Division mit t

$$\lambda_1 a_1 \log \frac{m_1}{v} + \lambda_2 a_2 \log \frac{m_2}{v} - a_3 \log \frac{m_3}{v} = A + B \log t - \frac{C}{t}, \quad (302)$$

wo

$$A = \lambda_1 H_1 + \lambda_2 H_2 - H_3 - \lambda_1 c_1 - \lambda_2 c_2 + c_3 - \lambda_1 a_1 - \lambda_2 a_2 + a_3 \quad (303)$$

$$B = \lambda_1 c_1 + \lambda_2 c_2 - c_3 \quad (304)$$

$$C = \lambda_1 E_1 + \lambda_2 E_2 - E_3. \quad (305)$$

Bezeichnen wir mit β_1 und β_2 die (bei Normaldruck und -Temperatur bestimmten) Volume der Mengen der Gase G_1 und G_2 , welche in der Volumeinheit des Gases G_3 enthalten sind, so haben wir

$$\beta_1 = \frac{\lambda_1 a_1}{a_3}, \quad \text{und} \quad \beta_2 = \frac{\lambda_2 a_2}{a_3} \quad (306)$$

und (302) erhält die Gestalt

$$\log \frac{m_1^{\beta_1} m_2^{\beta_2}}{m_3 v^{\beta_1 + \beta_2 - 1}} = \frac{A}{a_3} + \frac{B}{a_3} \log t - \frac{C}{a_3 t} \quad (307)$$

[231] Da ferner nach (277)

$$pv = (a_1 m_1 + a_2 m_2 + a_3 m_3) t \quad (308)$$

so erhalten wir, wenn wir v eliminiren

$$\log \frac{m_1^{\beta_1} m_2^{\beta_2} p^{\beta_1 + \beta_2 - 1}}{m_3 (a_1 m_1 + a_2 m_2 + a_3 m_3)^{\beta_1 + \beta_2 - 1}} = \frac{A}{a_3} + \frac{B'}{a_3} \log t - \frac{\hat{C}}{a_3 t} \quad (309)$$

wo

$$B' = \lambda_1 c_1 + \lambda_2 c_2 - c_3 + \lambda_1 a_1 + \lambda_2 a_2 - a_3. \quad (310)$$

Es ist zu bemerken, dass die Grössen β_1 und β_2 stets positiv sind und in einfacher Beziehung zur Einheit stehen, und dass der Werth von $\beta_1 + \beta_2 - 1$ positiv oder Null ist, je nachdem das Gas G_3 aus G_1 und G_2 mit oder ohne Verdichtung gebildet worden ist. Nehmen wir der oft angegebenen Regel für die spezifische Wärme zusammengesetzter Gase gemäss an, dass die Wärmecapacität bei constantem Volum einer Menge des Gases G_3 gleich der Summe der Wärmecapacitäten der Mengen von den Gasen G_1 und G_2 ist, welche

darin enthalten sind, so wird der Werth von B gleich Null. Nach (283) und (257) ist die bei der Bildung der Masseneinheit des Gases G_3 aus den Gasen G_1 und G_2 ohne mechanische Arbeit entwickelte Wärme gleich

$$\lambda_1 (c_1 t + E_1) + \lambda_2 (c_2 t + E_2) - (c_3 t + E_3)$$

oder gleich

$$Bt + C$$

was sich auf C reducirt, wenn die oben angegebene Beziehung bezüglich der specifischen Wärme erfüllt ist. Jedenfalls ist die so entwickelte Wärmemenge dividirt durch $a_3 t^2$ gleich dem Differentialcoefficienten der rechten Seite der Gleichung (307) nach t . Ferner ist die bei der Bildung der Masseneinheit des Gases G_3 aus den Gasen G_1 und G_2 entwickelte Wärme bei constantem Druck gleich

$$Bt + C + \lambda_1 a_1 t + \lambda_2 a_2 t - a_3 t = B't + C,$$

welche Grösse dem Differentialcoefficienten der rechten Seite von (309) nach t , multiplicirt mit $a_3 t^2$ gleich ist.

Aus (307) ergibt sich, dass, ausgenommen wenn $\beta_1 + \beta_2 - 1$, für alle endlichen Werthe von m_1, m_2, m_3 und t (unendlich kleine sind ebenso ausgeschlossen, wie unendlich grosse) es stets möglich sein wird, dem Volum v einen solchen endlichen Werth zuzuthelen, dass das Gemenge sich in einem Zustande zerstreuter Energie befindet. So wird, wenn wir ein Gemenge von Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf als ein ideales Gasgemenge betrachten, für ein Gemenge aus gegebenen Mengen dieser drei Gase bei einer gegebenen Temperatur [232] stets ein gewisses Volum anzugeben sein, bei welchem das Gemenge sich in einem Zustande zerstreuter Energie befinden wird. In einem derartigen Zustande sind Vorgänge, wie eine Explosion, oder eine Wasserbildung durch die Einwirkung von Platin nicht möglich. (Wird die Masse über dies Volum hinaus ausgedehnt, so würde die einzige Wirkung eines katalytischen Agens in der Zerlegung des Wassers in seine Bestandtheile bestehen). Es kann allerdings sein, dass ausser wenn die Menge des Wasserstoffes oder Sauerstoffes im Vergleich mit der des Wassers sehr klein ist, der Zustand der zerstreuten Energie eine so ausserordentliche Verdünnung bedingt, dass diese gänzlich ausserhalb unserer Möglichkeit der experimentellen Prüfung liegt. Ebenso kann bemerkt werden, dass der Zustand grosser Verdünnung so ungünstig für alle Condensation des Gases ist, dass es ganz wahrscheinlich ist, dass die katalytische Wirkung des Platins völlig bei Verdünnungen aufhören mag, die noch weit von der entfernt sind, die für den Zustand zerstreuter Energie erforderlich sind. Doch sind, was die theoretische Beweis-

führung anlangt, derartige Zustände grösster Verdünnung gerade diejenigen, auf welche, wie wir annehmen dürfen, die Gesetze der idealen Gasmischungen am vollkommensten Anwendung finden.

Wenn aber das zusammengesetzte Gas G_3 aus G_1 und G_2 ohne Verdichtung gebildet ist (d. h. wenn $\beta_1 + \beta_2 = 1$), so folgt aus der Gleichung (307), dass die Beziehung zwischen m_1 , m_2 und m_3 , welche für eine Phase zerstreuter Energie nothwendig ist, durch die Temperatur allein bedingt wird.

In jedem Falle werden, wenn wir die Gesamtmengen der Gase G_1 und G_2 (gemäss der Elementaranalyse des Gasgemenges) und ebenso das Volum als constant ansehen, die Gasmengen, welche in einer Phase zerstreuter Energie unverbunden bleiben, mit der Temperatur zunehmen, wenn die Bildung der Verbindung G_3 ohne Volumänderung von Wärmeentwicklung begleitet ist. Ebenso werden, wenn wir die Gesamtmengen der Gase G_1 und G_2 neben dem Druck constant setzen, die unverbunden bleibenden Mengen dieser Gase mit steigender Temperatur zunehmen, wenn die Bildung der Verbindung G_3 unter constantem Druck von Wärmeentwicklung begleitet ist. Ist $B = 0$ (ein Fall von besonderer Wichtigkeit, wie wir gesehen haben), so wird die Wärme, welche bei der Bildung der Masseneinheit von G_3 aus G_1 und G_2 ohne Aenderung von Volum oder Temperatur entwickelt wird, gleich C sein. Ist diese Grösse positiv, und die Gesamtmengen der Gase G_1 und G_2 sowie das Volum haben endliche Werthe, so haben wir für einen unendlich kleinen Werth von t (für eine Phase zerstreuter Energie) einen unendlich kleinen Werth entweder für m_1 oder m_2 , und für unendlich grosse Werthe von t haben wir endliche (nicht unendlich grosse oder kleine) Werthe von m_1 , m_2 und m_3 . Nehmen wir aber an, dass statt des Volums der Druck einen gegebenen endlichen Werth hat (unter [233] übrigens gleichen Annahmen), so erhalten wir für einen unendlich kleinen Werth von t einen unendlich kleinen Werth von m_1 oder von m_2 , und für unendlich grosse Werthe von t endliche oder unendlich kleine Werthe von m_3 , je nachdem $\beta_1 + \beta_2$ gleich Eins oder grösser ist.

Der betrachtete Fall war der der ternären Gasgemenge, doch können unsere Ergebnisse in dieser Richtung leicht verallgemeinert werden. Denn wie gross auch die Zahl der gasförmigen Bestandtheile im Gemenge sein mag, so können, falls betreffs der elementaren Zusammensetzung Aequivalenzbeziehungen zwischen diesen Bestandtheilen vorliegen, dieselben stets durch eine oder mehrere Gleichungen von der Form

$$\lambda_1 \mathcal{G}_1 + \lambda_2 \mathcal{G}_2 + \lambda_3 \mathcal{G}_3 + \text{etc.} = 0 \quad (311)$$

ausgedrückt werden, wo $\mathcal{G}_1, \mathcal{G}_2$ etc. die Einheiten der verschiedenen Gasbestandtheile und λ_1, λ_2 , etc. solche positive und negative Constanten, dass $\sum_1 \lambda_1 = 0$, bedeuten. Aus (311) können wir mittelst (86) für die Phasen der zerstreuten Energie ableiten

$$\lambda_1 \mu_1 + \lambda_2 \mu_2 + \lambda_3 \mu_3 + \dots = 0, \\ \text{oder} \quad \sum_1 (\lambda_1 \mu_1) = 0. \quad (312)$$

Hieraus folgt nach (276)

$$\sum_1 \left(\lambda_1 a_1 \log \frac{m_1}{v} \right) = A + B \log t - \frac{C}{t} \quad (313)$$

wo A, B und C Constanten sind, die durch folgende Gleichungen bestimmt werden

$$A = \sum_1 (\lambda_1 H_1 - \lambda_1 c_1 - \lambda_1 a_1), \quad (314)$$

$$B = \sum_1 (\lambda_1 c_1), \quad (315)$$

$$C = \sum_1 (\lambda_1 E_1). \quad (316)$$

Ferner, da

$$p v = \sum_1 (a_1 m_1) t, \\ \sum_1 (\lambda_1 a_1 \log m_1) - \sum (\lambda_1 a_1) \log \sum_1 (a_1 m_1) \\ + \sum (\lambda_1 a_1) \log p = A + B' \log t - \frac{C}{t} \quad (317)$$

wo

$$B' = \sum_1 (\lambda_1 c_1 + \lambda_1 a_1). \quad (318)$$

Ist mehr als eine Gleichung von der Gestalt (311) vorhanden, so werden wir mehr als eine von der Form (313) und (317) haben, welche gleichzeitig für Phasen zerstreuter Energie Geltung haben werden.

Es ist zu bemerken, dass die für eine Phase zerstreuter Energie erforderlichen Beziehungen zwischen Volum und Temperatur eines idealen Gasmengens, und den Mengen der an den chemischen Vorgängen beteiligten Bestandtheile sowie den Drucken dieser Bestandtheile, durch die Gegenwart neutraler Gase im Gemenge nicht beeinflusst werden.

[234] Aus den Gleichungen (312) und (234) folgt, dass wenn an irgend einem Punkt eines idealen Gasmengens, das unter dem Einfluss der Schwere im Gleichgewicht ist, eine Phase zerstreuter Energie vorhanden ist, das ganze Gasgemenge aus solchen Phasen bestehen muss.

Die Gleichungen der Phasen zerstreuter Energie eines binären Gasmengens, deren Bestandtheile in Bezug auf ihre Substanz gleich sind, gestalten sich verhältnissmässig einfach. In diesem Falle haben beide Stoffe dasselbe Potential, und schreiben wir β für $\frac{a_1}{a_2}$ (das Ver-

hältniss der Volume gleicher Mengen der beiden Bestandtheile unter gleichen Bedingungen des Druckes und der Temperatur), so haben wir

$$\log \frac{m_1^\beta}{m_2 v^{\beta-1}} = \frac{A}{a_2} + \frac{B}{a_2} \log t - \frac{C}{a_2 t}, \quad (319)$$

$$\log \frac{m_1^\beta p^{\beta-1}}{m_2 (a_1 m_1 + a_2 m_2)^{\beta-1}} = \frac{A}{a_2} + \frac{B'}{a_2} \log t - \frac{C}{a_2 t}, \quad (320)$$

wo

$$A = H_1 - H_2 - c_1 + c_2 - a_1 + a_2, \quad (321)$$

$$B = c_1 - c_2, \quad B' = c_1 - c_2 + a_1 - a_2, \quad (322)$$

$$C = E_1 - E_2. \quad (323)$$

Gasgemenge mit umwandelbaren Bestandtheilen.

Die Gleichungen der Phasen zerstreuter Energie idealer Gasgemenge mit Bestandtheilen, von welchen einige betreffs ihrer letzten Bestandtheile mit anderen identisch sind, haben ein besonderes Interesse in Bezug auf Gasgemenge, deren Bestandtheile nicht nur in dieser Weise äquivalent sind, sondern thatsächlich durch Aenderungen des Druckes und der Temperatur innerhalb des Gasgemenges in einander umgewandelt werden, so dass die Mengen dieser (näheren) Bestandtheile, wenigstens in jeder dauernden Phase des Gasgemenges, durch die Mengen einer kleineren Anzahl letzter Bestandtheile nebst Druck und Temperatur völlig bestimmt werden. Derartige Gasgemenge mögen als solche mit umwandelbaren Bestandtheilen bezeichnet werden. Die sehr allgemeinen Betrachtungen auf S. 164—171, welche in ihrer Anwendung nicht auf gasförmige Körper beschränkt sind, legen die Vermuthung nahe, dass die Gleichungen der Phasen zerstreuter Energie idealer Gasgemenge auf Gasgemenge der beschriebenen Art Anwendung finden können. Es wird indessen wünschenswerth sein, die Sache mehr im Einzelnen zu betrachten.

[235] Wenn wir zunächst den Fall eines Gasgemenges betrachten, welches sich von einem gewöhnlichen Gasgemenge mit einigen äquivalenten Bestandtheilen nur darin unterscheidet, dass betreffs der gegenseitigen Umwandlung dieser Bestandtheile vollkommene Freiheit besteht, so folgt alsbald aus den Gleichgewichtsformeln (1) oder (2), dass ein Gleichgewicht nur für Phasen möglich ist, welche wir Phasen zerstreuter Energie genannt haben, und für welche wir auf den vorhergegangenen Seiten einige der charakteristischen Gleichungen entwickelt haben. Wenn angewendet werden sollte, dass wir

bei der Betrachtung eines Gasgemenges mit umwandelbaren Bestandtheilen als eines idealen Gasgemenges, in welchem aus irgend welchem Grunde nur ein Theil der Phasen thatsächlich existenzfähig ist, annehmen könnten, dass die allein existenzfähigen besonderen Phasen durch irgend ein anderes Prinzip, als das der freien Umwandelbarkeit der Bestandtheile bestimmt werden könnten (dass etwa der Fall analog dem eines Zwanges in der Mechanik sein könnte), so kann leicht gezeigt werden, dass eine derartige Annahme völlig unhaltbar ist, falls die Mengen der näheren Bestandtheile unabhängig durch passende Aenderungen des Druckes, der Temperatur und der Mengen der letzten Bestandtheile geändert werden können, und falls zugegeben wird, dass die Beziehungen zwischen Energie, Entropie, Volum, Temperatur, Druck und den Mengen der letzten Bestandtheile des Gasgemenges die gleichen sind, wie für ein gewöhnliches ideales Gasgemenge ohne umwandelbare Bestandtheile. Wir wollen die Mengen der n' näheren Bestandtheile eines Gasgemenges A mit $m_1, m_2, \text{etc.}$ und die Mengen der n letzten Bestandtheile mit $\mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2, \text{etc.}$ bezeichnen (wo n eine Zahl bedeutet, die kleiner ist als n') und wollen annehmen, dass für dies Gasgemenge die Grössen $\varepsilon, \eta, v, t, p, m_1, m_2, \text{etc.}$ den für ein ideales Gasgemenge charakteristischen Beziehungen genügen, während die Phase des Gasgemenges völlig durch die Werthe $\mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2, \text{etc.}$ nebst zwei von den Grössen $\varepsilon, \eta, v, t, p$ bestimmt wird. Wir können offenbar uns ein derartiges Gasgemenge B mit n' (nicht umwandelbaren) Bestandtheilen so vorstellen, dass jeder Phase von A eine von B betreffs der Werthe von $\varepsilon, \eta, v, t, p, m_1, m_2, \text{etc.}$ entspricht. Nun geben wir den Grössen $\mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2, \text{etc.}$ im Gasgemenge A bestimmte Werthe und denken uns für den so definirten Körper die $v\text{-}\eta\text{-}\varepsilon$ -Fläche (vgl. S. 139) construirt; ebenso soll für das ideale Gasgemenge B die $v\text{-}\eta\text{-}\varepsilon$ -Fläche für jede Gruppe von Werthen von $m_1, m_2, \text{etc.}$ construirt sein, welche mit den gegebenen Werthen von $\mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2, \text{etc.}$ vereinbar ist, d. h. für jeden Körper, dessen elementare Zusammensetzung durch die gegebenen Werthe von $\mathbf{m}_1, \mathbf{m}_2, \text{etc.}$ ausgedrückt wird. Es folgt unmittelbar aus unserer Annahme, dass jeder Punkt der $v\text{-}\eta\text{-}\varepsilon$ -Fläche für A mit einem Punkt einer der $v\text{-}\eta\text{-}\varepsilon$ -Flächen für [236] B nicht nur in seiner Stellung, sondern auch bezüglich seiner Berührungsebene (welche Temperatur und Druck darstellt) übereinstimmen muss; es muss somit die $v\text{-}\eta\text{-}\varepsilon$ -Fläche für A die verschiedenen $v\text{-}\eta\text{-}\varepsilon$ -Flächen für B berühren und daher eine Einhüllende derselben sein. Daraus folgt, dass die Punkte, welche Phasen darstellen, die beiden Gasgemengen gemein sind, auch die Phasen zerstreuter Energie des Gasgemenges B darstellen müssen.

Die Eigenschaften eines idealen Gasgemenges, welche in der obigen Beweisführung bezüglich der Gasgemenge mit umwandelbaren Bestandtheilen vorausgesetzt wurden, sind durch die Gleichungen (277) und (278) nebst der Gleichung

$$\varepsilon = \sum_1 (c_1 m_1 t + m_1 E_1) \quad (324)$$

ausgedrückt. Es ist gebräuchlich, für Gasgemenge mit umwandelbaren Bestandtheilen anzunehmen, dass die Umwandelbarkeit dieser Bestandtheile die Beziehungen (277) und (324) nicht beeinflusst. Das gleiche kann nicht von der Gleichung (278) behauptet werden. Indessen wird es für eine sehr wichtige Klasse von Fällen ausreichend sein, die Anwendbarkeit von (277) und (324) zuzulassen. Die erwähnten Fälle sind die, in welchen die Bestandtheile eines Gasgemenges in gewissen Phasen umwandelbar, in anderen Phasen bei gleicher näherer Zusammensetzung aber nicht umwandelbar sind, während die Gleichungen eines idealen Gasgemenges gültig sind.

Besteht nur ein einziger Grad der Umwandelbarkeit zwischen den Bestandtheilen (d. h. kann nur eine einzige Art von Umwandlung neben ihrer Umkehrung zwischen den Bestandtheilen stattfinden), so wird es bezüglich der Phasen, in welchen Umwandlung stattfindet, ausreichend sein, die Gültigkeit der Gleichung (277) und der folgenden anzunehmen, welche aus (324) durch Differentiation und Vergleichung mit (11), die eine nothwendige Beziehung ausdrückt, abgeleitet werden kann:

$$[t d\eta - p dv - \sum_1 (c_1 m_1) dt]_m = 0 \quad (325)$$

Wir werden unsern Beweis auf diesen Fall beschränken. Es ist zu bemerken, dass die physikalische Bedeutung von (325) die ist, dass wenn das Gasgemenge solchen Aenderungen des Volums und der Temperatur unterworfen wird, welche seine nähere Zusammensetzung nicht ändern, die entsprechende Wärmeentwicklung oder -absorption nach derselben Formel berechnet werden kann, als wenn die Bestandtheile nicht umwandelbar wären.

Wir nehmen nun an, dass der thermodynamische Zustand der Gasmasse M von der eben beschriebenen Art Aenderungen innerhalb der Grenzen erfahre, in denen die Bestandtheile nicht umwandelbar sind. (Die Mengen der näheren wie der letzten [237] Bestandtheile werden somit als constant angenommen.) Benutzen wir dasselbe Verfahren geometrischer Darstellung wie früher, so wird der Punkt, welcher das Volum, die Entropie und die Energie der Masse dar-

1) Diese Schreibweise soll andeuten, dass m_1, m_2 etc. als constant anzusehen sind.

stellt, eine Linie in der v - η - ε -Fläche eines idealen Gasgemenges aus nicht umwandelbaren Bestandtheilen beschreiben, wobei Form und Lage dieser Fläche durch die nähere Zusammensetzung von M bestimmt ist. Nun soll die Masse aus der Grenze der Nichtumwandelbarkeit herausgeführt werden, wobei die Zustandsänderungen nach Ueberschreiten der Grenze deren nähere Zusammensetzung nicht ändern sollen. Es ist offenbar, dass dies im Allgemeinen möglich sein wird. Ausnahmen können nur eintreten, wenn die Grenze aus Phasen gebildet wird, in welchen die nähere Zusammensetzung dieselbe ist. Die im Gebiet der Umwandelbarkeit gezogene Linie muss derselben v - η - ε -Fläche eines idealen Gasgemenges aus nicht umwandelbaren Bestandtheilen wie früher angehören, welche über die Grenze der Umwandelbarkeit für die Bestandtheile von M fortgesetzt worden ist, da die Aenderungen von Volum, Entropie und Energie dieselben sind, welche möglich wären, wenn die Bestandtheile nicht umwandelbar wären. Sie muss aber auch zur v - η - ε -Fläche des Körpers M gehören, welcher hier ein Gasgemenge mit umwandelbaren Bestandtheilen ist. Da weiter die Neigung jeder dieser Flächen Temperatur und Druck der Phasen angeben muss, durch welche der Körper geht, so müssen beide Flächen einander längs der gezogenen Linie berühren. Da somit die v - η - ε -Fläche des Körpers M im Gebiet der Umwandelbarkeit eine Berührende aller Flächen sein muss, welche ideale Gasgemenge von jeder möglichen näheren Zusammensetzung, die mit der letzten Zusammensetzung verträglich ist, darstellen, und welche über das Gebiet der Nichtumwandelbarkeit, in welchem allein ihre Form und Lage experimentell ermittelt werden kann, fortgesetzt worden sind, so muss jene erstere Fläche die Einhüllende der letzteren, und daher eine Fortsetzung der Fläche der Phasen zerstreuter Energie in das Gebiet der Nichtumwandelbarkeit sein.

Die vorstehenden Betrachtungen mögen eine Andeutung der aprioristischen Wahrscheinlichkeit der Ergebnisse liefern, welche durch die Anwendung der gewöhnlichen Gesetze idealer Gasgemenge auf Fälle erlangt werden, wo die Bestandtheile umwandelbar sind. Nur durch Versuche an Gasen in Phasen, wo ihre Bestandtheile umwandelbar sind, kann die Gültigkeit dieser Ergebnisse festgestellt werden.

Die sehr genauen Dichtebestimmungen, welche für Stickstoffhyperoxyd ausgeführt worden sind, gestatten uns, einige unserer Gleichungen einer sehr kritischen Probe zu unterziehen. Dass dieser Stoff im Gaszustande als ein Gemenge verschiedener Gase anzusehen ist, kann kaum in Zweifel gezogen werden, da das Verhältniss der Bestandtheile, welches man aus ihrer Dichte unter der Voraussetzung

ableiten kann, dass ein Bestandtheil die Molekularformel [238] NO^2 und der andere die Formel N^2O^1 besitzt, dieselbe ist, wie die aus der Tiefe der Färbung unter der Voraussetzung abgeleitete, dass die Lichtabsorption nur von einem der Bestandtheile herrührt und der Partialdichte derselben proportional ist¹⁾.

Die Herren Sainte-Claire Deville und Troost²⁾ haben eine Reihe von Bestimmungen der Grösse gegeben, die wir die relative Dichte von Stickstoffhyperoxyd bei verschiedenen Temperaturen unter Atmosphärendruck nennen wollen. Wir brauchen den Ausdruck relative Dichte, um das zu bezeichnen, was in den Lehrbüchern der Chemie gewöhnlich Dichte genannt wird, nämlich die thatsächliche Dichte eines Gases dividirt durch die Dichte eines vollkommenen Normalgases von gleichem Druck und gleicher Temperatur, wobei das Normalgas Luft ist, oder vielmehr ein ideales Gas, welches beim Nullpunkt der Centesimalskala und dem Drucke einer Atmosphäre dieselbe Dichte wie Luft hat. Zum Zwecke der Prüfung unserer Formeln mittelst dieser Bestimmungen wird es bequem sein, die Gleichung (320) so umzuformen, dass sie unmittelbar die Beziehung zwischen der relativen Dichte, dem Druck und der Temperatur giebt.

Da die Dichte des Normalgases bei jeder gegebenen Temperatur nach (263) durch die Formel $\frac{p}{a_s t}$ ausgedrückt werden kann, so gilt für die relative Dichte eines binären Gasgemenges

$$D = (m_1 + m_2) \frac{a_s t}{pv}. \quad (326)$$

Nun ist nach (263)

$$a_1 m_1 + a_2 m_2 = \frac{pv}{t}. \quad (327)$$

Indem wir folgeweise in dieser Gleichung m_2 und m_1 gleich Null setzen, erhalten wir

$$D_1 = \frac{a_s}{a_1}, \quad D_2 = \frac{a_s}{a_2}, \quad (328)$$

wo D_1 und D_2 die Werthe von D für den Fall darstellen, wo das Gas völlig aus dem einen oder dem anderen Bestandtheile besteht. Nehmen wir an, dass

$$D_2 = 2 D_1, \quad (329)$$

so haben wir

$$a_1 = 2 a_2 \quad (330)$$

Aus (326) folgt

$$m_1 + m_2 = D \frac{pv}{a_s t}$$

1) Salet: Sur la coloration du peroxyde d'azote, C. R. 67, 488.

2) C. R. 64, 273.

[239] und aus (327) nach (328) und (330)

$$2 m_1 + m_2 = D_2 \frac{p v}{a_s t} = 2 D_1 \frac{p v}{a_s t},$$

woraus

$$m_1 = (D_2 - D) \frac{p v}{a_s t} \quad (331)$$

$$m_2 = 2 (D - D_1) \frac{p v}{a_s t}. \quad (332)$$

Nach (327), (331) und (332) erhalten wir aus (320)

$$\log \frac{(D_2 - D)_2}{2 (D - D_1) a_s} = \frac{A}{a_2} + \frac{B'}{a_2} \log t - \frac{C}{a_2 t}. \quad (333)$$

Diese Formel wird zur Rechnung bequemer, wenn wir gewöhnliche Logarithmen (die mit \log_{10} bezeichnet werden) an Stelle der hyperbolischen einführen, ebenso Temperaturen t_c in Centigraden und Drucke p_{at} in Atmosphären statt der absoluten Temperaturen t und der Drucke p in rationellen Einheiten. Addiren wir ferner beiderseits den Logarithmus von a_s , so erhalten wir

$$\log_{10} \frac{(D_2 - D)^2 p_{at}}{2 (D - D_1)} = A + \frac{B'}{a_2} \log_{10} (t_c + 273) - \frac{C}{t_c + 273}, \quad (334)$$

wo **A** und **C** Constanten bedeuten, deren Werthe in engem Zusammenhange mit denen von A und C stehen.

Aus den Molekularformeln des Stickstoffhyperoxyds NO^2 und N^2O^4 können wir die relativen Dichten berechnen

$$D_1 = \frac{14 + 32}{2} 0.0691 = 1.589 \text{ und } D_2 = \frac{28 + 64}{2} 0.0691 = 3.178. \quad (335)$$

Die Bestimmungen von Deville und Troost werden genügend dargestellt durch die Gleichung

$$\log_{10} \frac{(3.178 - D)^2}{2 (D - 1.589)} = 9.47056 - \frac{3118.6}{t_c + 273}, \quad (336)$$

welche giebt

$$D = 3.178 + \Theta - \sqrt{\Theta (3.178 + \Theta)}$$

$$\text{wo } \log_{10} \Theta = 9.47056 - \frac{3118.6}{t_c + 273} - \log_{10} p_{at}.$$

In dem ersten Theil der nachstehenden Tabelle enthalten die Reihen folgeweise die Temperatur und den Druck des Gases bei den verschiedenen Versuchen von Deville und Troost, die relativen Dichten welche nach (336) aus diesen Werthen berechnet sind, die beobachteten

relativen Dichten und die Unterschiede zwischen den beobachteten und berechneten relativen [240] Dichten. Es ist zu bemerken, dass die Unterschiede sehr klein sind; sie erreichen in keinem Falle 0.03 und überschreiten im Mittel kaum 0.01. Die Bedeutung dieser Uebereinstimmung zu Gunsten der Hypothese, zufolge deren die Gleichung (336) aufgestellt worden ist, wird natürlich durch die Thatsache vermindert, dass aus diesen Versuchen zwei Constanten der Gleichung bestimmt worden sind. Wenn gezeigt werden kann, dass dieselbe Gleichung die relativen Dichten auch für andere Drucke, als die, für welche die Constanten bestimmt worden sind, richtig wiedergeben kann, so würde eine derartige Uebereinstimmung viel entscheidender sein.

t_c	p_{at}	D ber. nach (336)	D beobachtet	Diff.	Beobachter
26.7	1	2.676	2.65	- 0.026	D. u. T.
35.4	1	2.524	2.53	+ 0.006	D. u. T.
39.8	1	2.443	2.46	+ 0.017	D. u. T.
49.6	1	2.256	2.27	+ 0.014	D. u. T.
60.2	1	2.067	2.08	+ 0.013	D. u. T.
70.0	1	1.920	1.92	0.000	D. u. T.
80.6	1	1.801	1.80	- 0.001	D. u. T.
90.0	1	1.728	1.72	- 0.008	D. u. T.
100.1	1	1.676	1.68	+ 0.004	D. u. T.
111.3	1	1.641	1.65	+ 0.009	D. u. T.
121.5	1	1.622	1.62	- 0.002	D. u. T.
135.0	1	1.607	1.60	- 0.007	D. u. T.
154.0	1	1.597	1.58	- 0.017	D. u. T.
183.2	1	1.592	1.57	- 0.022	D. u. T.
97.5	1	1.687	—	—	
97.5	$\frac{1}{2} \frac{0}{6} \frac{1}{3} \frac{5}{3} \frac{0}{7}$	1.631	1.783	+ 0.152	P. u. W.
24.5	1	2.711	—	—	
24.5	$\frac{1}{4} \frac{8}{2} \frac{0}{3} \frac{0}{1} \frac{0}{9}$	2.524	2.52	- 0.004	P. u. W.
11.3	1	2.891	—	—	
11.3	$\frac{9}{4} \frac{2}{4} \frac{6}{3} \frac{6}{0} \frac{6}{5}$	2.620	2.645	+ 0.025	P. u. W.
4.2	1	2.964	—	—	
4.2	$\frac{6}{3} \frac{0}{5} \frac{2}{4} \frac{3}{3} \frac{3}{5}$	2.708	2.588	- 0.120	P. u. W.

Die Herren Playfair und Wanklyn¹⁾ haben vier Bestimmungen des mit Stickstoff verdünnten Stickstoffhyperoxyds bei verschiedenen Temperaturen veröffentlicht. Da die durch die Gleichungen (319) und (320) ausgedrückten Beziehungen durch die Gegenwart eines dritten Gases nicht beeinflusst werden, welches von den Gasen G_1 und G_2 (auf welche sich m_1 und m_2 beziehen) verschieden und ihnen gegenüber indifferent ist (vgl. die Bemerkung auf S. 203), vorausgesetzt, dass wir unter p den Druck verstehen, welcher den Gasen G_1

1) Transact. Roy. Soc. Edinb. 22, 441.

und G_2 zukommt, d. h. den Gesamtdruck vermindert um den Druck, welchen das dritte Gas ausüben würde, wenn es allein denselben Raum bei derselben Temperatur einnähme, — so folgt, dass die für [241] Stickstoffhyperoxyd durch (333), (334) und (336) aufgestellte Beziehung durch die Gegenwart freien Stickstoffs nicht beeinflusst wird, wenn der durch p und p_{at} bezeichnete Druck, der auch im Zeichen D implicite enthalten ist, als der Gesamtdruck vermindert um den dem freien Stickstoff zukommenden Druck verstanden wird. Die Bestimmungen von Playfair und Wanklyn sind in dem zweiten Theil der obigen Tabelle mitgetheilt. Die angeführten Drucke sind durch Abzug des Druckes des freien Stickstoffs vom Gesamtdruck erhalten. Wir können annehmen, dass solche reducirte Drucke für die Umrechnung der Beobachtungen benutzt worden sind, mittelst deren die Zahlen in der Spalte der beobachteten relativen Dichten erhalten worden sind. Neben den nach Gleichung (336) für die Temperaturen und (reducirten) Drucke der Beobachtungen berechneten relativen Dichten enthält die Tabelle die für dieselben Temperaturen und den Druck einer Atmosphäre berechneten Dichten.

Der Leser wird bemerken, dass beim zweiten und dritten Versuch von Playfair und Wanklyn zwischen den beobachteten und berechneten Werthen von D eine sehr gute Uebereinstimmung besteht, während beim ersten und vierten Versuch bedeutende Unterschiede auftreten. Nun ist das Gewicht, das den verschiedenen Beobachtungen zuzuschreiben ist, sehr verschieden. Die in den verschiedenen Versuchen angewendeten Mengen von Stickstoffhyperoxyd waren folgendermaßen 0.2410, 0.5893, 0.3166 und 0.2016 Grammen. In erster Annäherung können wir die wahrscheinlichen Fehler der relativen Dichten umgekehrt proportional diesen Zahlen setzen. Hierdurch wird der wahrscheinliche Fehler der ersten und vierten Bestimmung zwei oder dreimal grösser, als der der zweiten, und auch erheblich grösser als der der dritten. Ebenso müssen wir bemerken, dass bei dem ersten Versuche die beobachtete relative Dichte 1.783 grösser ist, als die nach Gleichung (336) für die Temperatur des Versuches und den Druck einer Atmosphäre berechnete. Nun kann die Zahl 1.687 als unmittelbar durch die Versuche von Deville und Troost bestimmt angesehen werden. Denn in diesem Theil der Reihe weichen bei sieben aufeinanderfolgenden Versuchen die berechneten relativen Dichten von den beobachteten um weniger als 0.01 ab. Nehmen wir daher diese Zahlen als experimentell gegeben an, so würde die Wirkung der Verdünnung des Gases mit Stickstoff in einer Vermehrung der relativen Dichte bestehen. Da ein solches Ergebniss in völligem

Widerspruch mit den an anderen Gasen und an demselben Gase bei niedrigeren Temperaturen beobachteten Thatsachen ist, wie sich aus den drei anderen Bestimmungen von Playfair und Wanklyn ergibt, so kann es auf Grund eines einzigen [242] Versuches nicht als erwiesen angesehen werden. Der erste Versuch dieser Reihe ist somit zur Prüfung unserer Gleichungen nicht geeignet. Aehnliche Betrachtungen lassen sich mit etwas weniger Ueberzeugungskraft bezüglich des letzten Versuches geltend machen. Durch den Vergleich der Temperaturen und Drucke der drei letzten Versuche mit den beobachteten relativen Dichten überzeugt sich der Leser leicht, dass wenn wir die wesentliche Richtigkeit der beiden ersten von diesen Versuchen (des zweiten und dritten der Reihe, welche das grösste Gewicht haben) annehmen, die letzte Bestimmung der relativen Dichte zu 2.588 zu klein sein muss. Denn sie sollte allerdings grösser sein, als die Zahl 2.645 des vorhergegangenen Versuches.

Beschränken wir unsere Aufmerksamkeit auf den zweiten und dritten Versuch, so ist die Uebereinstimmung so gut, als nur gewünscht werden kann. Auch wird die Annahme von Beobachtungsfehlern von 0.152 und 0.120 (die offenbar für Beobachtungen dieser Art nicht gross genannt werden können) beim ersten und vierten Versuch mit Rücksicht auf die Verschiedenheit der Gewichte keinen ernstlichen Zweifel an der wesentlichen Genauigkeit des zweiten und dritten Versuches hervorrufen. Doch bleibt es wünschenswerth, dass die durch (336) oder allgemeiner durch (334) ausgedrückte Beziehung durch zahlreichere Versuche geprüft wird.

Es soll hervorgehoben werden, dass die Zahlen in der Reihe der Drucke nicht völlig genau sind. Bei den Versuchen von Deville und Troost war das Gas dem augenblicklichen Druck der Atmosphäre zur Zeit des Versuches unterworfen. Dieser wechselte von 747 bis 764 Millimeter Quecksilber. Der genaue Druck bei jedem Versuch ist nicht mitgetheilt worden. Bei den Versuchen von Playfair und Wanklyn war gleichfalls das Gemenge von Stickstoff und Stickstoffhyperoxyd dem augenblicklichen Atmosphärendruck zur Zeit des Versuches unterworfen. Die Zahlen in der Reihe der Drucke geben den Bruchtheil des Gesamtdruckes nach Abzug des Druckes des freien Stickstoffs. Doch ist in dem mitgetheilten Bericht über die Versuche keinerlei Angabe über die Höhe des Barometers gemacht worden. Nun kann leicht gezeigt werden, dass eine Aenderung von $\frac{13}{760}$ im Werthe von p in keinem Falle eine grössere Aenderung als 0.005 in dem nach Gleichung (336) berechneten Werthe von D verursachen kann. Bei den Versuchen von Playfair und Wanklyn wäre eine

Aenderung des Barometerstands von mehr als 30 mm erforderlich, um eine Aenderung von 0.01 in dem Werthe von D hervorzubringen. Demnach können die daher rührenden Fehler nicht sehr erheblich sein. Sie hätten allerdings bei der Discussion der Versuche von Deville und Troost durch Benutzung einer Formel für die Beziehung zwischen der relativen Dichte, der Temperatur und der wirklichen Dichte statt (336) vermieden werden können, da die Reciproken der letzteren Grösse für jeden Versuch [243] dieser Reihe mitgetheilt worden sind. Doch schien es am besten, ein geringfügiges Opfer an Genauigkeit im Interesse der Einfachheit zu bringen.

Es könnte vermuthet werden, dass die fraglichen Versuche besser durch eine Formel würden dargestellt werden, in welcher das Glied mit $\log t$ (Vgl. die Gleichung (333)) beibehalten ist. Doch ergibt eine Untersuchung der Zahlen in der Tabelle, dass nichts von Belang in dieser Richtung zu gewinnen ist, und dass kaum ein genügender Grund zur Hinzufügung eines weiteren Gliedes zur Formel für die Berechnung vorhanden ist. Jeder Versuch, die wirklichen Werthe von A , B' und C in der Gleichung (333) (unter der Annahme der absoluten Gültigkeit derselben für Stickstoffhyperoxyd) aus den besprochenen Versuchen zu bestimmen, würde vollkommen irreführend sein, wie der Leser sich leicht überzeugen kann.

Aus der Gleichung (336) mögen indessen die folgenden Schlüsse gezogen werden. Durch den Vergleich mit (334) erhalten wir

$$A + \frac{B'}{a_2} \log_{10} t - \frac{C}{t} = 9.47056 - \frac{3118.6}{t}$$

annähernd gültig für Temperaturen von 11 bis 90°. (Bei höheren Temperaturen ändern sich die relativen Dichten zu langsam, um eine entscheidende Prüfung der Genauigkeit dieser Beziehung zu liefern. Durch Differentiation erhalten wir

$$\frac{MB'}{a_2 t} + \frac{C}{t^2} = \frac{3118.6}{t^2}$$

wo M den Modulus der gemeinen Logarithmen bedeutet. Nun sehen wir durch den Vergleich von (333) und (334), dass

$$C = \frac{MC}{a_2} = 0.43429 \frac{C}{a_2}.$$

Daraus folgt

$$B't + C = 7181 a_2 = 3590 a_1,$$

was als gute Annäherung bei 40° oder 50°, und als leidliche zwischen den oben erwähnten Temperaturgrenzen angesehen werden kann.

Nun bezeichnet $B't + C$ die Wärmeentwicklung beim Uebergang der Einheit von NO^2 in N^2O^4 unter constantem Druck. Ein derartiger Uebergang kann bei constantem Druck nicht eintreten, ohne dass sich die Temperatur ändert, wodurch die experimentelle Prüfung der letzten Gleichung weniger einfach gemacht wird. Da aber nach (322)

$$B' = B + a_1 - a_2 = B + \frac{1}{2}a_1,$$

so haben wir für die Temperatur von 40°

$$Bt + C = 3434 a_1.$$

Nun stellt $Bt + C$ die Abnahme der Energie beim Uebergange der Einheit von NO^2 in N^2O^4 ohne Temperaturänderung dar. Der Ausdruck [244] bedeutet daher den Ueberschuss der entwickelten Wärme über die von den äusseren Kräften geleistete Arbeit, wenn eine Masse des Gases bei constanter Temperatur zusammengepresst wird, bis eine Einheit von NO^2 in N^2O^4 übergeführt ist. Diese Grösse ist constant, wenn $B = 0$, d. h. wenn die specifischen Wärmen bei constantem Volum bei NO^2 und N^2O^4 denselben Werth haben. Diese Annahme ist vom theoretischen Standpunkt einfacher und wohl auch sicherer, als die Annahme, dass $B' = 0$. Wenn $B = 0$, so ist $B' = a_2$. Wünschen wir diese Annahme in die Gleichung zwischen D , p und t einzuführen, so können wir

$$6.5228 + \log_{10} (t_c + 273) - \frac{2977.4}{t_c + 273}$$

für die rechte Seite der Gleichung (336) einführen. Die nach der so modificirten Gleichung aus den Temperaturen und Drucken der fraglichen Versuche berechneten relativen Dichten weichen von denen, die die ursprüngliche Gleichung giebt, überhaupt nicht um mehr als 0.02, und in der ersten Reihe der Versuche nur um 0.01 ab.

Es ist zu bemerken, dass wenn wir die Gültigkeit der volumetrischen Beziehung gemäss der Gleichung (333) annehmen, welche offenbar äquivalent einer Gleichung zwischen p , t , v und m ist (wo m die Menge des Gases ohne Bezug auf dessen molekularen Zustand bedeutet), oder wenn wir die Gültigkeit dieser Gleichung nur innerhalb bestimmter Grenzen der Temperatur und für Dichten unterhalb einer bestimmten Dichtigkeitsgrenze zulassen, und ebenso annehmen, dass zwischen den gegebenen Temperaturgrenzen die specifische Wärme des Gases bei constantem Volum als eine constante Grösse angesehen werden kann, wenn das Gas hinlänglich verdünnt ist, um als völlig aus NO_2 bestehend angesehen werden zu können — oder um ohne Beziehung auf den molekularen Zustand des Gases zu sprechen, wenn es hinreichend verdünnt ist, dass seine relative Dichte D sich dem

Grenzwerte D_1 angenähert hat — so müssen wir auch die Gültigkeit (innerhalb derselben Grenzen der Temperatur und Dichte) aller calorimetrischen Beziehungen zugeben, welche idealen Gasgemengen mit umwandelbaren Bestandtheilen zukommen. Diese Voraussetzungen sind offenbar äquivalent der, — dass wir ein ideales Gas mit umwandelbaren Bestandtheilen annehmen können, bei dem zwischen gewissen Temperaturgrenzen und oberhalb einer bestimmten Grenze der Dichte die Beziehung zwischen p , t und v dieselbe für die Einheit dieses idealen Gases wie für die Einheit von Stickstoffhyperoxyd ist, und dass bei einem sehr grossen Werth von v (innerhalb der gegebenen Temperaturgrenzen) die Wärmecapacität bei constantem Volum des idealen Gases dieselbe ist, wie die des wirklichen Gases. Es sollen t und v als die unabhängig Veränderlichen angesehen werden; dann können sich diese Buchstaben sowie p gleicherweise auf das ideale wie das wirkliche Gas beziehen; die Entropie η' des idealen Gases müssen wir aber von der Entropie η des wirklichen Gases unterscheiden. Nun ist nach (88)

$$[245] \quad \frac{d\eta}{dv} = \frac{dp}{dt}, \quad (337)$$

Daher

$$\frac{d}{dv} \frac{d\eta}{dt} = \frac{d}{dt} \frac{d\eta}{dv} = \frac{d}{dt} \frac{dp}{dt} = \frac{d^2 p}{dt^2}. \quad (338)$$

Da eine ähnliche Beziehung für η' gilt, so erhalten wir

$$\frac{d}{dv} \frac{d\eta'}{dt} = \frac{d}{dv} \frac{d\eta'}{dt} \quad (339)$$

welche Gleichung innerhalb der gegebenen Grenzen von Temperatur und Dichte gelten muss. Nun ist sicher, dass

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{d\eta'}{dt} \quad (340)$$

für sehr grosse Werthe von v bei jeder Temperatur innerhalb der gegebenen Grenzen besteht (denn die beiden Seiten der Gleichung stellen die Wärmecapacitäten bei constantem Volum des wirklichen und des idealen Gases, dividirt durch t , dar), daher muss gemäss (339) diese Gleichung allgemeine Geltung zwischen den gegebenen Grenzen der Temperatur und Dichte haben. Da ferner eine Gleichung wie (337) für η' gelten muss, so haben wir

$$\frac{d\eta}{dv} = \frac{d\eta'}{dv} \quad (341)$$

Aus den beiden letzten Gleichungen geht hervor, dass in allen calorimetrischen Beziehungen das ideale und das wirkliche Gas identisch sind. Ausserdem sind offenbar die Energie und Entropie eines idealen Gases insoweit willkürlich, dass wir für das ideale Gas die gleichen Werthe desselben, bei gegebenen Werthen von t und v , annehmen können, wie für das wirkliche. Somit sind die Entropieen beider Gase innerhalb der gegebenen Grenzen gleich; wegen der nothwendigen Beziehung

$$d\varepsilon = t d\eta - p dv$$

sind daher auch die Energieen beider Gase in derselben Weise gleich. Daher muss die Fundamentalgleichung zwischen Energie, Entropie, Volum und Stoffmenge dieselbe für das ideale Gas wie für das wirkliche sein.

Wir können leicht eine Fundamentalgleichung für ein ideales Gasgemenge mit umwandelbaren Bestandtheilen bilden, welche sich nur auf die Phasen des Gleichgewichts bezieht. Zu diesem Zwecke können wir die Gleichungen von der Form (312) benutzen, um aus der Gleichung von der Form (273), welche die Beziehung zwischen dem Druck, der Temperatur und den Potentialen der näheren Bestandtheile ausdrückt, so viele von den Potentialen zu eliminiren, als Gleichungen der ersten Art vorhanden sind, indem die [246] Potentiale für die Bestandtheile, welche zweckmässig als die letzten Bestandtheile des Gasgemenges anzusehen sind, in der Gleichung verbleiben.

Im Falle eines binären Gasgemenges mit umkehrbaren Bestandtheilen werden die Bestandtheile dasselbe Potential haben, welches mit μ bezeichnet werden mag und die Fundamentalgleichung wird sein

$$p = a_1 L_1 t \frac{c_1 + a_1}{a_1} e^{\frac{\mu - E_1}{a_1 t}} + a_2 L_2 t \frac{c_2 + a_2}{a_2} e^{\frac{\mu - E_2}{a_2}} \quad (342)$$

worin

$$L_1 = e^{\frac{H_1 - c_1 - a_1}{a_1}}, \quad L_2 = e^{\frac{H_2 - c_2 - a_2}{a_2}} \quad (343)$$

Aus dieser Gleichung erhalten wir durch Differentiation und Vergleichung mit (98)

$$\begin{aligned} \frac{\eta}{v} = L_1 \left(c_1 + a_1 - \frac{\mu - E_1}{t} \right) t \frac{c_1}{a_1} e^{\frac{\mu - E_1}{a_1 t}} \\ + L_2 \left(c_2 + a_2 - \frac{\mu - E_2}{t} \right) t \frac{c_2}{a_2} e^{\frac{\mu - E_2}{a_2 t}} \quad (344) \end{aligned}$$

$$\frac{m}{v} = L_1 t \frac{c_1}{a_1} e^{\frac{\mu - E_1}{a_1 t}} + L_2 t \frac{c_2}{a_2} e^{\frac{\mu - E_2}{a_2 t}}. \quad (345)$$

Aus der allgemeinen Gleichung (93) erhält man mittelst der vorstehenden Gleichungen leicht die folgende

$$\frac{\varepsilon}{v} = L_1 (c_1 t + E_1) t \frac{c_1}{a_1} e^{\frac{\mu - E_1}{a_1 t}} + L_2 (c_2 t + E_2) t \frac{c_2}{a_2} e^{\frac{\mu - E_2}{a_2 t}}. \quad (346)$$

Wir können die Beziehung zwischen p , t , v und m durch Elimination von μ aus (342) und (345) erhalten. Zu diesem Zwecke können wir folgendermassen vorgehen. Aus (342) und (345) erhalten wir

$$p - a_2 t \frac{m}{v} = (a_1 - a_2) L_1 t \frac{c_1 + a_1}{a_1} e^{\frac{\mu - E_1}{a_1 t}} \quad (347)$$

$$a_1 t \frac{m}{v} - p = (a_1 - a_2) L_2 t \frac{c_2 + a_2}{a_2} e^{\frac{\mu - E_2}{a_2 t}} \quad (348)$$

und aus diesen Gleichungen folgt

$$a_1 \log \left(p - a_2 t \frac{m}{v} \right) - a_2 \log \left(a_1 t \frac{m}{v} - p \right) = (a_1 - a_2) \log (a_1 - a_2) \\ + a_1 \log L_1 - a_2 \log L_2 + (c_1 - c_2 + a_1 - a_2) \log t - \frac{E_1 - E_2}{t}. \quad (349)$$

[247] (In dem besonderen Falle, dass $a_1 = 2a_2$ ist diese Gleichung äquivalent (333).) Mittelst (347) und (348) können wir leicht μ aus (346) eliminieren.

Der Leser wird bemerken, dass die so aus der Fundamentalgleichung (342) ohne jede Rücksicht auf die verschiedenen Bestandtheile der Gasmasse abgeleiteten Beziehungen äquivalent denen sind, die sich auf die Phasen zerstreuter Energie eines binären Gasgemenges mit Bestandtheilen, welche der Substanz nach äquivalent aber nicht umwandelbar sind, beziehen, mit der Ausnahme, dass die von (342) abgeleiteten Gleichungen nicht die Mengen der näheren Bestandtheile angeben, sondern sich nur auf die Eigenschaften beziehen, welche der unmittelbaren experimentellen Bestimmung ohne Zuhilfenahme irgend einer Theorie über die Constitution der Gasmasse zugänglich sind.

Die praktische Anwendung dieser Gleichungen wird durch die Thatsache vereinfacht, dass das Verhältniss $a_1 : a_2$ stets in einfacher

Beziehung zur Einheit steht. Ist $a_1 = a_2$, und schreiben wir für den gemeinsamen Werth a , so haben wir nach (342) und (345)

$$p v = a m t \quad (350)$$

und nach (345) und (346)

$$\frac{\varepsilon}{m} = \frac{L_1 (c_1 t + E_1) + L_2 (c_2 t + E_2) t^{\frac{c_2 - c_1}{a}} e^{\frac{E_1 - E_2}{at}}}{L_1 + L_2 t^{\frac{c_2 - c_1}{a}} e^{\frac{E_1 - E_2}{at}}} \quad (351)$$

Aus dieser Gleichung können wir unmittelbar die Wärmemenge erkennen, welche erforderlich ist, um eine gegebene Menge des Gases von einer gegebenen Temperatur auf eine andere bei constantem Volum zu bringen. Die Gleichung zeigt, dass diese Wärmemenge von dem Volum des Gases unabhängig ist. Die zur Hervorbringung einer gegebenen Temperaturänderung bei constantem Druck erforderliche Wärmemenge kann gefunden werden, indem man den Unterschied der Werthe von χ , wie sie durch (89) defnirt sind, für den Anfangs- und Endzustand des Gases nimmt. Aus (89), (350) und (351) erhalten wir

$$\frac{\chi}{m} = \frac{L_1 (c_1 t + at + E_1) + L_2 (c_2 t + at + E_2) t^{\frac{c_2 - c_1}{a}} e^{\frac{E_1 - E_2}{at}}}{L_1 + L_2 t^{\frac{c_2 - c_1}{a}} e^{\frac{E_1 - E_2}{at}}} \quad (352)$$

Durch Differentiation der beiden letzten Gleichungen können wir unmittelbar die specifischen Wärmen des Gases bei constantem Volum und constantem Druck erhalten.

Die Fundamentalgleichung eines idealen ternären Gasgemenges mit einer einzigen Umwandlungsbeziehung zwischen ihren Bestandtheilen ist

$$\begin{aligned} [248] \quad p = & a_1 e^{\frac{H_1 - c_1 - a_1}{a_1} \frac{c_1 + a_1}{t} \frac{\mu_1 - E_1}{a_1 t}} \\ & + a_2 e^{\frac{H_2 - c_2 - a_2}{a_2} \frac{c_2 + a_2}{t} \frac{\mu_2 - E_2}{a_2 t}} \\ & + a_3 e^{\frac{H_3 - c_3 - a_3}{a_3} \frac{c_3 + a_3}{t} \frac{\lambda_1 \mu_1 + \lambda_2 \mu_2 - E_3}{a_3 t}} \end{aligned} \quad (353)$$

wo λ_1 und λ_2 dieselbe Bedeutung haben wie auf S. 199.

[343] Die Bedingungen inneren und äusseren Gleichgewichts für feste Körper in Berührung mit Flüssigkeiten unter Berücksichtigung aller möglichen Zwangszustände des festen Körpers.

Bei der Behandlung der physikalischen Eigenschaften eines festen Körpers ist es nöthig, auf seinen Zwangszustand Rücksicht zu nehmen. Ein Körper wird gezwängt genannt, wenn die relative Lage seiner Theilchen geändert ist, und unter seinem Zwangszustand versteht man seinen Zustand bezüglich der relativen Lagen seiner Theile. Wir haben bisher das Gleichgewicht fester Körper nur für den Fall betrachtet, dass ihr Zwangszustand nur durch Drucke bedingt ist, welche gleiche Werthe nach allen Richtungen um jeden Punkt haben. Nummehr wollen wir den Gegenstand ohne diese Einschränkung erörtern.

Seien x', y', z' die rechtwinkligen Coordinaten eines Punktes in einem festen Körper, der sich in einem vollkommen bestimmten Zwangszustand befindet, den wir den Beziehungszustand nennen wollen, und x, y, z die rechtwinkligen Coordinaten desselben Punktes in dem Zustande, dessen Eigenschaften untersucht werden sollen; wir können dann x, y, z als Functionen von x', y', z' betrachten, wobei die Form der Functionen den zweiten Zwangszustand bestimmt. Der Kürze wegen können wir gelegentlich den veränderlichen Zustand, auf den sich x, y, z beziehen, und den constanten Zustand (oder Beziehungszustand), auf den sich x', y', z' beziehen, als den gezwängten und den ungezwängten Zustand unterscheiden; doch muss erinnert werden, dass diese Ausdrücke sich nur auf die Aenderung der Form oder des Zwanges beziehen, die durch die Function, welche die Beziehung zwischen x, y, z und x', y', z' ausdrückt, bestimmt wird, und weder irgend welche besondere physikalische Eigenschaft für den einen oder den andern der beiden Zustände bedingt, noch ihre mögliche Coincidenz ausschliesst. Die Achsen, auf welche sich die Coordinaten x, y, z und x', y', z' beziehen, werden als die X -, Y -, Z -Achsen und die X' -, Y' -, Z' -Achsen unterschieden werden. Es ist nicht nothwendig, nicht einmal stets bequem, diese beiden Achsensysteme als identisch anzusehen, doch sollen sie ähnlich sein, d. h. superponirt werden können.

Der Zwangszustand eines Elements des Körpers wird durch die Werthe der Differentialcoefficienten von x, y, z nach x', y', z' bestimmt; die Aenderungen der Werthe von x, y, z , während die Differentialcoefficienten dieselben bleiben, verursachen nur translatorische Bewegungen des [344] Körpers. Wenn die Differentialcoefficienten erster

Ordnung für Verrückungen auf Entfernungen, die nicht grösser als der Radius merklicher Molekularwirkung sind, sich nicht merklich ändern, so können wir sie als den Zwangszustand des Elements völlig bestimmend ansehen. Solcher Differentialcoefficienten sind neun vorhanden, nämlich:

$$\left. \begin{array}{ccc} \frac{dx}{dx'} & \frac{dx}{dy'} & \frac{dx}{dz'} \\ \frac{dy}{dx'} & \frac{dy}{dy'} & \frac{dy}{dz'} \\ \frac{dz}{dx'} & \frac{dz}{dy'} & \frac{dz}{dz'} \end{array} \right\} \quad (354)$$

Es ist zu bemerken, dass diese Grössen ebensowohl die Orientirung des Elements, wie seinen Zwang bestimmen, und beide Bestimmungen müssen gegeben sein, um die neun Differentialcoefficienten auszuwerthen. Daher muss, da die Orientirung drei unabhängige Veränderungen erleiden kann, welche den Zwang nicht beeinflussen, der Zwang des Elements, ohne Rücksicht auf die Richtung im Raume, sechs unabhängiger Veränderungen fähig sein.

Der physikalische Zustand eines gegebenen Elements eines in einem unveränderlichen Zwangszustande befindlichen Körpers ist einer Aenderung durch die Zu- oder Abführung von Wärme fähig. Schreiben wir ε_{ν} und η_{ν} für die Energie und Entropie des Elements, dividirt durch sein Volum im Beziehungszustande, so haben wir für irgend einen constanten Zwangszustand

$$\delta \varepsilon_{\nu} = t \delta \eta_{\nu}.$$

Aendert sich aber der Zwang, so können wir ε_{ν} als Function von η_{ν} sowie der neun Grössen aus [354] ansehen und schreiben

$$\begin{aligned} \delta \varepsilon_{\nu} = & t \delta \eta_{\nu} + X_{x'} \delta \frac{dx}{dx'} + X_{y'} \delta \frac{dx}{dy'} + X_{z'} \delta \frac{dx}{dz'} \\ & + Y_{x'} \delta \frac{dy}{dx'} + Y_{y'} \delta \frac{dy}{dy'} + Y_{z'} \delta \frac{dy}{dz'} \\ & + Z_{x'} \delta \frac{dz}{dx'} + Z_{y'} \delta \frac{dz}{dy'} + Z_{z'} \delta \frac{dz}{dz'} \end{aligned} \quad (355)$$

wo $X_{x'} \dots Z_{z'}$ die Differentialcoefficienten von ε_{ν} nach $\frac{dx}{dx'} \dots \frac{dz}{dz'}$ bezeichnet. Die physikalische Bedeutung dieser Grössen wird anschaulich, wenn wir die Formel auf einen festen Körper anwenden, welcher in seinem Beziehungszustande ein rechtwinkliges Paralleloiped mit den Kanten dx' , dy' , dz' ist, und annehmen, dass im Zwangszustande die Fläche, in der x' den kleineren constanten Werth besitzt, fest

bleibt, während die entgegengesetzte Fläche parallel der X -Achse bewegt wird. Nehmen wir ferner an [345], dass dem Element keine Wärme zugeführt wird, so haben wir nach Multiplication mit $dx' dy' dz'$

$$\delta \varepsilon_{\nu'} dx' dy' dz' = X_{x'} \delta \frac{dx}{dx'} dx' dy' dz'.$$

Nur bedeutet offenbar die linke Seite dieser Gleichung die Arbeit, welche auf das Element von Seiten der umgebenden Elemente ausgeübt worden ist; die rechte Seite muss somit denselben Werth haben. Da wir die auf entgegengesetzte Flächen des Elementarparalleloipeds wirkenden Kräfte als gleich und entgegengesetzt ansehen müssen, so wird die gesammte gethane Arbeit gleich Null sein, ausgenommen für die Fläche, welche sich parallel zu X bewegt. Und da $\delta \frac{dx}{dx'} dx'$ die von dieser Fläche zurückgelegte Entfernung darstellt, so muss $X_{x'} dy' dz'$ gleich der zu X parallelen Componenten der auf diese Fläche wirkenden Kraft sein. Allgemein können wir daher sagen, dass wenn wir unter der positiven Seite einer Fläche, für welche x' constant ist, diejenige Seite verstehen, wo x' den grösseren Werth hat, dass $X_{x'}$ die zu X parallele Componente der Kraft bezeichnet, welche von der Materie an der positiven Seite einer Fläche, für die x' constant ist, auf die Materie an der negativen Seite derselben Fläche, berechnet auf die Einheit der Fläche im Beziehungszustande, ausgeübt wird. Dasselbe kann mutatis mutandis bezüglich der anderen Symbole von gleichem Typus gesagt werden.

Es wird bequem sein, die Zeichen Σ und Σ' für Summationen von Grössen zu benutzen, die sich resp. auf die Achsen X, Y, Z und X', Y', Z' beziehen. Dies vorausgesetzt, können wir schreiben

$$\delta \varepsilon_{\nu'} = t \delta r_{\nu'} + \Sigma \Sigma' \left(X_{x'} \delta \frac{dx}{dx'} \right). \quad (356)$$

Dies ist der vollständige Werth der Variationen von $\varepsilon_{\nu'}$ für ein gegebenes Element des festen Körpers. Multipliciren wir mit $dx' dy' dz'$ und nehmen das Integral über den ganzen Körper, so erhalten wir die Variation der Gesamtenergie des Körpers, wenn dieser als unveränderlich bezüglich seiner Substanz vorausgesetzt wird. Nehmen wir aber an, dass der Körper bezüglich seiner Substanz an seiner Oberfläche vergrössert oder verkleinert wird (wobei das Increment nach Art und Zustand continuirlich mit dem Theil des Körpers ist, dem es hinzugefügt wird), so muss zur Ermittlung des vollständigen Werthes der Variation der Energie des Körpers das Integral

$$\int \varepsilon_{\nu'} \delta N' Ds'$$

addirt werden, wo Ds' ein Element der Oberfläche, gemessen im Beziehungszustande, und $\delta N'$ die Lagenänderung dieser Oberfläche (welche durch die zugefügte oder fortgenommene Substanz bedingt wird) bezeichnet, letztere normal und nach aussen im Beziehungszustande gemessen. Der gesammte Werth der Variation der inneren Energie des Körpers ist daher

$$[346] \iiint t \delta r_{\nu'} dx' dy' dz' + \iiint \Sigma \left(X_{x'} \delta \frac{dx}{dx'} \right) dx' dy' dz' + f_{\varepsilon \nu'} \delta N' Ds'. \quad (357)$$

Der Ausdruck ist völlig unabhängig von allen Voraussetzungen bezüglich der Homogenität des festen Körpers.

Um die Gleichgewichtsbedingungen für feste und flüssige Massen in Berührung zu finden, müssten wir die Variation der Energie des Ganzen gleich Null oder grösser als Null setzen. Da wir aber die Gleichgewichtsbedingungen für Flüssigkeiten bereits untersucht haben, so haben wir hier nur die Gleichgewichtsbedingungen für das Innere eines festen Körpers und für die Flächen, welche mit der Flüssigkeit in Berührung kommen, zu ermitteln. Hierzu wird erforderlich sein, die Variationen der Energie der Flüssigkeit nur insofern zu untersuchen, als sie mit Aenderungen im festen Körper unmittelbar verbunden sind. Wir können annehmen, dass der feste Körper mit soviel von der Flüssigkeit, als in seiner unmittelbaren Nähe ist, in eine feste, für Materie wie für Wärme undurchdringlichen Hülle eingeschlossen ist, an welcher der feste Körper, wo er sie berührt, starr befestigt ist. Wir können ebenso annehmen, dass in dem engen Raume oder den Räumen zwischen dem festen Körper und der Hülle, welche mit Flüssigkeit gefüllt sind, keine Bewegung von Materie oder Wärme durch Flächen hindurch stattfindet, die durch die Bewegung von Oberflächennormalen des festen Körpers erzeugt werden können, da die Glieder in der Gleichgewichtsbedingung, die sich auf solche Vorgänge beziehen, wegen des inneren Gleichgewichts der Flüssigkeiten ausgeschlossen werden können. Es ist zu bemerken, dass dieses Verfahren auch vollkommen auf den Fall anwendbar ist, dass eine flüssige Masse vollkommen von dem festen Körper umgeben ist. Alsdann wird ein abgetrennter Theil der Hülle nöthig sein, um die Hauptmenge der Flüssigkeit von dem kleinen, dem festen Körper anliegenden Theil zu trennen, den wir allein zu betrachten haben. Nun wird gemäss Gleichung (13) die Variation der Energie der Flüssigkeit sein

$$f^F t \delta D\eta - f^F p \delta Dv + \Sigma_1 f^F \mu_1 \delta Dm_1, \quad (358)$$

wo f^F eine Integration über alle Elemente der Flüssigkeit (innerhalb der Hülle) bedeutet und Σ_1 eine Summation bezüglich der unabhängigen

veränderlichen Bestandtheile der Flüssigkeit bezeichnet, aus welchen der feste Körper zusammengesetzt ist. Besteht der feste Körper nicht aus Stoffen, welche wirkliche oder mögliche (vgl. S. 77) Bestandtheile der Flüssigkeit sind, so fällt der Ausdruck natürlich fort.

Wollen wir auf die Schwere Rücksicht nehmen, so können wir annehmen, dass sie in der negativen Richtung der Z -Achse wirkt. Die Variation der Energie wegen der Gravitation beträgt für die ganze betrachtete Masse offenbar einfach

$$\iiint g \Gamma' \delta z \, dx' \, dy' \, dz \quad (359)$$

wo g die Schwerkraft und Γ' die Dichte des [347] Elements im Beziehungszustande bedeutet, und die dreifache Integration sich wie früher über den ganzen Körper erstreckt.

Wir haben daher für die allgemeine Gleichgewichtsbedingung

$$\begin{aligned} & \iiint t \delta r_{\nu'} \, dx' \, dy' \, dz' + \iiint \Sigma \Sigma' \left(X_x, \delta \frac{dx}{dx'} \right) dx' \, dy' \, dz' \\ & + \iiint g \Gamma' \delta z \, dx' \, dy' \, dz' + \int \epsilon_{\nu'} \delta N' \, Ds' \\ & + \int^F t \delta D\eta - \int^F p \delta Dv + \Sigma_1 f^F \nu'_1 \delta Dm_1 \geq 0. \end{aligned} \quad (360)$$

Die Bedingungsgleichungen, denen diese Variationen unterworfen sind, sind folgende

(1) die, welche die Constanz der gesammten Entropie ausdrückt

$$\iiint \delta r_{\nu'} \, dx' \, dy' \, dz' + \int r_{\nu'} \delta N' \, Ds' + \int^F \delta D\eta = 0; \quad (361)$$

(2) die, welche angiebt, wie der Werth von δDv für ein Element der Flüssigkeit durch Aenderungen im festen Körper bestimmt wird

$$\delta Dv = -(\alpha \, dx + \beta \, dy + \gamma \, dz) \, Ds - v_{\nu'} \delta N' \, Ds', \quad (362)$$

wo α, β, γ die Richtungscosinus der Oberflächennormalen des Körpers in dem Zustande, auf den sich x, y, z beziehen, bezeichnen, Ds das Oberflächenelement in diesem Zustande, entsprechend Ds' im Beziehungszustande und $v_{\nu'}$ das Volum eines Elements des festen Körpers, dividirt durch sein Volum im Beziehungszustande, bedeutet;

(3) diejenigen, welche aussprechen, wie die Werthe von $\delta Dm_1, \delta Dm_2$ etc. für ein Element der Flüssigkeit durch Aenderungen des festen Körpers bestimmt werden

$$\begin{aligned} \delta Dm_1 &= -\Gamma'_1 \delta N' \, Ds', \\ \delta Dm_2 &= -\Gamma'_2 \delta N' \, Ds', \\ &\text{etc.,} \end{aligned} \quad (363)$$

wo Γ'_1, Γ'_2 etc. die partiellen Dichten der einzelnen Bestandtheile des festen Körpers im Beziehungszustande bezeichnen.

Da nun die Variationen der Entropie von allen anderen Variationen unabhängig sind, so erfordert die Gleichgewichtsbedingung

(360) im Hinblick auf die Bedingungsgleichung (361), offenbar, dass in dem ganzen Gebilde

$$t = \text{const.} \quad (364)$$

Wir können demnach (361) benutzen, um das erste und fünfte Integral aus (360) zu eliminiren. Multipliciren wir (362) mit p und integriren über die ganze Oberfläche des festen Körpers und die mit derselben in Berührung stehende Flüssigkeit, so erhalten wir die Gleichung

$$f^F p \delta Dv = -fp(\alpha \delta x + \beta \delta y + \gamma \delta z) Ds - fpv_{v'} \delta N' Ds', \quad (365)$$

mittelst deren wir das sechste Integral aus (360) eliminiren können. Addiren wir die Gleichungen (363) nach der Multiplication mit resp. μ_1, μ_2 etc. und integriren, so erhalten wir die Gleichung

$$[348] \quad \Sigma_1 f^F \mu_1 \delta Dm_1 = -f \Sigma_1 (\mu_1 \Gamma_1') \delta N' Ds', \quad (366)$$

mittelst deren wir das letzte Integral aus (360) eliminiren können.

Die Gleichgewichtsbedingung ist dadurch auf die Form gebracht

$$\begin{aligned} & fff \Sigma \Sigma' \left(X_{x'} \delta \frac{dx}{dx'} \right) dx' dy' dz' + fffg \Gamma' \delta z dx' dy' dz' \\ & + f \varepsilon_{v'} \delta N' Ds' - f t r_{v'} \delta N' Ds' + fp(\alpha \delta x + \beta \delta y + \gamma \delta z) Ds \\ & + fpv_{v'} \delta N' Ds' - f \Sigma_1 (\mu_1 \Gamma_1') \delta N' Ds' \geq 0, \quad (367) \end{aligned}$$

wo die Variationen unabhängig von der Bedingungsgleichung sind, und wo die einzigen auf die Flüssigkeiten bezüglichen Grössen p und μ_1, μ_2 etc. sind.

Nun haben wir gemäss den gewöhnlichen Methoden der Variationsrechnung, wenn wir α', β', γ' für die Richtungscosinus der Oberflächennormalen des festen Körpers im Beziehungszustande schreiben

$$\begin{aligned} & fff X_{x'} \delta \frac{dx}{dx'} dx' dy' dz' \\ & = f \alpha' X_{x'} \delta x Ds' - fff \frac{dX_{x'}}{dx'} \delta x dx' dy' dz', \quad (368) \end{aligned}$$

mit ähnlichen Ausdrücken für die anderen Theile, in welche das erste Integral in (367) zerlegt werden kann. Dadurch wird die Gleichgewichtsbedingung auf die Form gebracht

$$\begin{aligned} & -fff \Sigma \Sigma' \left(\frac{dX_{x'}}{dx'} \delta x \right) dx' dy' dz' + fffg \Gamma' \delta z dx' dy' dz' \\ & + f \Sigma \Sigma' (\alpha' X_{x'} \delta x) Ds' + fp \Sigma (\alpha \delta x) Ds \\ & + f[\varepsilon_{v'} - t r_{v'} + p v_{v'} - \Sigma_1 (\mu_1 \Gamma_1')] \delta N' Ds' \geq 0. \quad (369) \end{aligned}$$

Es muss bemerkt werden, dass wenn der feste Körper nicht durchaus continuirlich nach Natur und Zustand ist, das Oberflächen-

integral in (368) und daher auch das erste Oberflächenintegral in (369) nicht nur über die äussere Oberfläche des Körpers, sondern ebenso über jede Unstetigkeitsfläche innerhalb desselben erstreckt werden muss, und zwar bezüglich der beiden Massen, welche durch diese Fläche getrennt werden. Um die so verstandene Gleichgewichtsbedingung zu erfüllen, ist es nothwendig und ausreichend, dass durch den ganzen festen Körper

$$\Sigma \mathcal{S}' \left(\frac{dX_{x'}}{dx'} \delta x \right) - g \Gamma' \delta z = 0; \quad (370)$$

dass über die ganze Fläche, in welcher der feste Körper und die Flüssigkeit sich berühren

$$Ds' \Sigma \mathcal{S}' (\alpha' X_{x'} \delta x) + Ds p \Sigma (\alpha \delta x) = 0 \quad (371)$$

und $[\varepsilon_{v'} - t \eta_{v'} + p v_{v'} - \Sigma_1 (\mu_1 \Gamma_1')] \delta N' \geq 0; \quad (372)$

und dass über die inneren Unstetigkeitsflächen

[349] $\Sigma \mathcal{S}' (\alpha' X_{x'} \delta x)_1 + \Sigma \mathcal{S}' (\alpha' X_{x'} \delta x)_2 = 0 \quad (373)$

wo die beigeschriebenen Ziffern die Ausdrücke bezüglich der Massen an den entgegengesetzten Seiten der Unstetigkeitsfläche unterscheiden.

Die Gleichung (370) drückt die mechanischen Bedingungen des inneren Gleichgewichts für einen continuirlichen festen Körper unter dem Einfluss der Schwere aus. Entwickeln wir die linke Seite und setzen die Coefficienten von δx , δy , δz einzeln gleich Null, so erhalten wir

$$\left. \begin{aligned} \frac{dX_{x'}}{dx'} + \frac{dX_{y'}}{dy'} + \frac{dX_{z'}}{dz'} &= 0 \\ \frac{dY_{x'}}{dx'} + \frac{dY_{y'}}{dy'} + \frac{dY_{z'}}{dz'} &= 0 \\ \frac{dZ_{x'}}{dx'} + \frac{dZ_{y'}}{dy'} + \frac{dZ_{z'}}{dz'} &= g \Gamma' \end{aligned} \right\} \quad (374)$$

Die linke Seite jeder dieser Gleichungen stellt multiplicirt mit $dx' dy' dz'$ offenbar die Summe der einer der Achsen X, Y, Z parallelen Componenten der Kräfte, die auf die sechs Flächen des Elements von den benachbarten Elementen ausgeübt werden, dar.

Da der Zustand, welchen wir den Beziehungszustand genannt haben, willkürlich ist, so kann es für bestimmte Zwecke nützlich sein, ihn mit dem Zustande zusammenfallen zu lassen, auf welchen sich x, y, z beziehen, wobei die Achsen X', Y', Z' mit den Achsen X, Y, Z zusammenfallen. Die Werthe von $X_x', \dots Z_z'$ können bei dieser besonderen Voraussetzung mit $X_x \dots Z_z$ bezeichnet werden. Da

$$X_{y'} = \frac{d\varepsilon_{y'}}{d\frac{dx}{dy'}} \quad \text{und} \quad Y_{x'} = \frac{d\varepsilon_{x'}}{d\frac{dy}{dx'}}$$

und da, wenn x, y, z und x', y', z' , sowie die Achsen X, Y, Z und X', Y', Z' zusammenfallen, die Ausdrücke $d\frac{dx}{dy'}$ und $d\frac{dy}{dx'}$ Ortsänderungen darstellen, welche nur um eine Drehung verschieden sind, so müssen wir haben

$$X_y = Y_x \tag{375}$$

und aus ähnlichen Gründen

$$Y_z = Z_y, \quad Z_x = X_z \tag{376}$$

Die sechs Grössen X_x, Y_y, Z_z, X_y oder Y_x, Y_z oder Z_y, Z_x oder X_z werden die rechtwinkligen Spannungskomponenten genannt; die drei ersten sind die Normalspannungen, die drei anderen die Schubspannungen. Die mechanischen Bedingungen des inneren Gleichgewichtes für einen festen Körper unter dem Einfluss der Schwere können daher durch die Gleichungen ausgedrückt werden

$$[350] \quad \left. \begin{aligned} \frac{dX_x}{dx} + \frac{dX_y}{dy} + \frac{dX_z}{dz} &= 0 \\ \frac{dY_x}{dx} + \frac{dY_y}{dy} + \frac{dY_z}{dz} &= 0 \\ \frac{dZ_x}{dx} + \frac{dZ_y}{dy} + \frac{dZ_z}{dz} &= g \Gamma \end{aligned} \right\} \tag{377}$$

wo Γ die Dichte des Elements bezeichnet, auf welches sich die übrigen Zeichen beziehen. Die Gleichungen (375), (376) sind eher als Ausdruck nothwendiger Beziehungen (wenn X_x, \dots, Z_z als innere Kräfte, die durch den Zwangszustand des festen Körpers bestimmt sind, aufgefasst werden) anzusehen, denn als Gleichgewichtsbedingungen. Denn sie werden auch für einen festen Körper gelten, welcher nicht im Gleichgewicht ist — z. B. für einen, durch welchen Schwingungen fortgepflanzt werden —, was mit den Gleichungen (377) nicht der Fall ist.

Die Gleichung (373) spricht die mechanischen Gleichgewichtsbedingungen für eine Unstetigkeitsfläche innerhalb des festen Körpers aus. Setzen wir die Coefficienten von $\delta x, \delta y, \delta z$ einzeln gleich Null, so erhalten wir

$$\left. \begin{aligned} (\alpha' X_{x'} + \beta' X_{y'} + \gamma' X_{z'})_1 + (\alpha' X_{x'} + \beta' X_{y'} + \gamma' X_{z'})_2 &= 0 \\ (\alpha' Y_{x'} + \beta' Y_{y'} + \gamma' Y_{z'})_1 + (\alpha' Y_{x'} + \beta' Y_{y'} + \gamma' Y_{z'})_2 &= 0 \\ (\alpha' Z_{x'} + \beta' Z_{y'} + \gamma' Z_{z'})_1 + (\alpha' Z_{x'} + \beta' Z_{y'} + \gamma' Z_{z'})_2 &= 0 \end{aligned} \right\} \tag{378}$$

Wenn nun α' , β' , γ' die Richtungscosinuse der Oberflächennormalen nach der positiven Seite für eine Fläche innerhalb des festen Körpers im Beziehungszustande darstellen, so stellt ein Ausdruck von der Form

$$\alpha' X_x + \beta' X_y + \gamma' X_z \quad (379)$$

die Componente der Kraft parallel zu X dar, welche von der Materie im gezwängten Zustande auf der positiven Seite der Fläche pro Einheit der im Beziehungszustande gemessenen Fläche ausgeübt wird. Dieses leuchtet ein, wenn man überlegt, dass zur Bestimmung der Kraft auf einer Fläche wir statt der gegebenen Fläche eine gebrochene setzen können, die aus Elementen besteht, in welchen entweder α' , oder γ' , beziehungsweise z' constant ist. Angewendet auf eine Fläche, welche den festen Körper oder einen Theil eines solchen, der mit den übrigen nicht continuirlich ist, begrenzt, stellt derselbe Ausdruck, negativ genommen, wenn die Normale wie gewöhnlich nach aussen gezogen wird, die parallel zu X genommene Componente der durch das Innere des festen Körpers, oder des betrachteten Theiles derselben auf die Fläche ausgeübten Kraft dar (bezogen auf die Flächeneinheit im Beziehungszustande). Die Gleichungen (378) drücken somit die Bedingung aus, dass die Kraft, welche von der Materie auf der einen Seite der Unstetigkeitsfläche auf diese ausgeübt und durch ihren Zwangszustand bestimmt wird, gleich und entgegengerichtet der Kraft sein muss, welche die Materie auf der anderen Seite ausübt. Da

$$[351] \quad (\alpha')_1 = -(\alpha')_2, \quad (\beta')_1 = -(\beta')_2, \quad (\gamma')_1 = -(\gamma')_2$$

so können wir auch schreiben

$$\left. \begin{aligned} \alpha' (X_x)_1 + \beta' (X_y)_1 + \gamma' (X_z)_1 &= \alpha' (X_x)_2 + \beta' (X_y)_2 + \gamma' (X_z)_2 \\ \text{etc.} \end{aligned} \right\} \quad (380)$$

wo die Zeichen von α' , β' , γ' durch die Normale an einer oder der anderen Seite der Discontinuitätsfläche bestimmt werden können.

Die Gleichung (371) drückt die mechanische Gleichgewichtsbedingung an der Berührungsfläche eines festen Körpers mit einer Flüssigkeit aus. Sie bedingt die einzelnen Gleichungen

$$\left. \begin{aligned} \alpha' X_x + \beta' X_y + \gamma' X_z &= -\alpha p \frac{Ds}{Ds'} \\ \alpha' Y_x + \beta' Y_y + \gamma' Y_z &= -\beta p \frac{Ds}{Ds'} \\ \alpha' Z_x + \beta' Z_y + \gamma' Z_z &= -\gamma p \frac{Ds}{Ds'} \end{aligned} \right\} \quad (381)$$

wo der Bruch $\frac{Ds}{Ds'}$ das Verhältniss der Flächen desselben Elements der Oberfläche im gezwängten und im ungezwängten Zustande be-

deutet. Diese Gleichungen drücken offenbar aus, dass die vom Inneren des festen Körpers auf ein Element seiner Oberfläche infolge des Zwanges ausgeübten Kräfte normal zur Oberfläche und gleich (aber in entgegengesetzter Richtung wirkend) dem von der Flüssigkeit auf dasselbe Oberflächenelement ausgeübten Drucke sind.

Wollen wir α und Ds durch α' , β' , γ' und die Grössen, welche den Zwang des Elementes ausdrücken, darstellen, so gebrauchen wir folgende Betrachtungen. Das Produkt αDs ist die Projection des Elementes Ds auf die Y - Z -Ebene. Da aber das Verhältniss $\frac{Ds}{Ds'}$ unabhängig von der Form des Elementes ist, so können wir für dasselbe irgend eine passende Form annehmen. Es sei begrenzt durch die drei Flächen $x' = \text{const.}$, $y' = \text{const.}$, $z' = \text{const.}$, und die Theile jeder dieser Flächen, welche zwischen den beiden anderen und der Oberfläche des Körpers liegen, seien mit L , M , N oder L' , M' , N' bezeichnet, je nachdem sie sich auf den gezwängten oder den ungezwängten Zustand des Körpers beziehen. Die Flächen L' , M' , N' sind offenbar $\alpha' Ds'$, $\beta' Ds'$, $\gamma' Ds'$, und die Summe der Projectionen von L , M , N auf eine Ebene ist gleich der Projection von Ds auf dieselbe Ebene, da L , M und N mit Ds einen geschlossenen Raum bilden. (In Sätzen dieser Art müssen die Seiten der Flächen dem Zeichen nach unterschieden werden. Fällt die Normale zu Ds ausserhalb des kleinen geschlossenen Raumes, so müssen die Normalen zu L , M und N in denselben fallen und vice [352] versa.) Nun ist L' ein rechtwinkliges Dreieck, dessen senkrechte Seiten dy' und dz' genannt werden sollen. Die Projection von L auf die X - Y -Ebene ist ein Dreieck, dessen Eckpunkte durch die Coordinaten

$$y, z; y + \frac{dy}{dy'} dy', z + \frac{dz}{dz'} dz'; y + \frac{dy}{dz'} dz', z + \frac{dz}{dz'} dz'$$

bestimmt werden. Die Fläche dieses Dreieckes ist

$$\frac{1}{2} \left(\frac{dy}{dy'} \frac{dz}{dz'} - \frac{dz}{dy'} \frac{dy}{dz'} \right) dy' dz'$$

oder, da $\frac{1}{2} dy' dz'$ die Fläche von L' darstellt

$$\left(\frac{dy}{dy'} \frac{dz}{dz'} - \frac{dz}{dy'} \frac{dy}{dz'} \right) \alpha' Ds'.$$

(Dass dieser Ausdruck das richtige Zeichen hat, ergibt sich, wenn wir für einen Augenblick annehmen, dass der Zwang verschwindet.) Die Flächen der Projectionen von M und N auf dieselbe Ebene werden durch Austausch von y' , z' und α' in dem Ausdruck gegen

z', α', β' und x', y', γ' erhalten. Die Summe der drei Ausdrücke kann für αDs in (381) eingeführt werden.

Wir werden weiterhin das Zeichen Σ' benutzen, um die Summe von drei Ausdrücken zu bezeichnen, welche durch cyklische Substitution von Grössen, die sich auf die Achsen X', Y', Z' beziehen, erhalten werden (d. h. durch Umtausch von x', y', z' gegen y', z', x' und gegen z', x', y' unter gleichzeitiger entsprechender Vertauschung von α', β', γ' und ähnlicher auf die Achsen bezüglicher Grössen); das Zeichen Σ soll die Summe von drei Gliedern aus Drucken, die durch analoge cyklische Vertauschung von Grössen, welche sich auf die Achsen X, Y, Z beziehen, erhalten worden sind. Dies ist übrigens nur eine Ausdehnung unseres früheren Gebrauches dieser Symbole.

Dies vorausgesetzt, könnte die Gleichung (381) auf die Form

$$\Sigma' (\alpha' X_x) + p \Sigma' \left\{ \alpha' \left(\frac{dy}{dy'} \frac{dz}{dz'} - \frac{dz}{dy'} \frac{dy}{dz'} \right) \right\} = 0 \quad (382)$$

etc.

gebracht werden.

Die Formel (372) drückt die weitere Gleichgewichtsbedingung aus, welche sich auf die Auflösung des festen Körpers oder sein Wachsthum ohne Unstetigkeit bezieht. Besteht der feste Körper gänzlich aus Stoffen, welche wirkliche Bestandtheile der Flüssigkeit sind und liegen keine passiven Widerstände vor, welche die Bildung oder Auflösung des festen Körpers verhindern, so kann $\delta N'$ sowohl positive wie negative Werthe haben, und es muss sein

$$\varepsilon_{v'} - t \eta_{v'} + p v_{v'} = \Sigma_1 (\mu_1 \Gamma_1). \quad (383)$$

Sind aber einige Bestandtheile des festen Körpers nur mögliche Bestandtheile [353] (Vgl. S. 77) der Flüssigkeit, so kann $\delta N'$ keine negativen Werthe annehmen, da die Menge des festen Körpers nicht vermehrt werden kann, und für das Gleichgewicht ist genügend, dass

$$\varepsilon_{v'} - t \eta_{v'} + p v_{v'} \leq \Sigma^2 (\mu_1 \Gamma_1'). \quad (384)$$

Um die Bedingung (383) unabhängig vom Beziehungszustande auszudrücken, können wir $\varepsilon_{v'}$, $\eta_{v'}$, Γ_1 etc. benutzen, um die Dichte der Energie, der Entropie und der einzelnen Bestandtheile im veränderlichen Zustande des festen Körpers auszudrücken. Wir erhalten nach Division mit $v_{v'}$

$$\varepsilon_{v'} + t \eta_{v'} + p = \Sigma_1 (\mu_1 \Gamma_1). \quad (385)$$

Es soll erinnert werden, dass die Summation sich auf die verschiedenen Bestandtheile des festen Körpers bezieht. Ist der feste Körper

überall von gleichförmiger Zusammensetzung, oder haben wir nur die Berührung zwischen festem Körper und Flüssigkeit an einem einzigen Punkt zu betrachten, so können wir den festen Körper als aus einer einzigen Substanz bestehend ansehen. Bezeichnen wir mit μ_1 das Potential dieses Stoffes in der Flüssigkeit und mit Γ die Dichte des festen Körpers im veränderlichen Zustande (wobei Γ' wie früher die Dichte im Beziehungszustande bedeutet), so haben wir

$$\varepsilon_{v'} - t\eta_{v'} + p v_{v'} = \mu_1 \Gamma' \quad (386)$$

und

$$\varepsilon_v - t\eta_v + p v = \mu_1 \Gamma. \quad (387)$$

Um bei der Discussion dieser Bedingung eine Anschauung zu haben, wollen wir sie auf den Fall eines in seiner Beschaffenheit und seinem Zwangszustande homogenen Körpers anwenden. Bezeichnen wir mit ε , η , v und m seine Energie, Entropie, sein Volum und seine Masse, so haben wir

$$\varepsilon - t\eta + p v = \mu_1 m. \quad (388)$$

Nun verlangen die mechanischen Bedingungen des Gleichgewichts für die Fläche, in welcher ein fester Körper und eine Flüssigkeit sich berühren, dass der durch den Zwangszustand des festen Körpers bedingte Zug auf die Fläche normal zu derselben ist. Diese Bedingung ist stets bezüglich dreier Flächen erfüllt, welche rechtwinklig zu einander stehen. Beim Beweis dieses wohlbekanntes Satzes wird nichts an Allgemeinheit eingebüsst, wenn wir den willkürlichen Beziehungszustand mit dem betrachteten Zustande gleich setzen, wobei die Achsen, auf welche diese Zustände bezogen werden, gleichfalls zusammenfallen. Wir haben alsdann für die Normalcomponente des Zuges pro Flächeneinheit an einer Fläche, deren Normale die Richtungscosinus α , β , γ hat (vgl. (379) und wegen der Bezeichnung X_x etc. S. 326 und 327),

$$\begin{aligned} [354] \quad S &= \alpha (\alpha X_x + \beta X_y + \gamma X_z) \\ &\quad + \beta (\alpha Y_x + \beta Y_y + \gamma Y_z) \\ &\quad + \gamma (\alpha Z_x + \beta Z_y + \gamma Z_z) \end{aligned}$$

oder nach (375) und (376)

$$\begin{aligned} S &= \alpha^2 X_x + \beta^2 Y_y + \gamma^2 Z_z \\ &\quad + 2\alpha\beta X_y + 2\beta\gamma Y_z + 2\gamma\alpha Z_x. \end{aligned} \quad (389)$$

Für die Coordinaten können wir gleichfalls bequeme Richtungen wählen. Wir nehmen an, dass die Richtung der X -Achse so gewählt sei, dass der Werth von S für die auf dieser Achse senkrechte Fläche so gross, wie für irgend eine andere Fläche ist, und dass die Rich-

tung der Y -Achse (welche rechtwinklig zur X -Achse stehen soll) eine solche ist, dass der Werth von S für die Fläche senkrecht dazu so gross ist, wie für jede andere Fläche, welche durch die X -Achse geht. Schreiben wir $\frac{dS}{d\alpha}$, $\frac{dS}{d\beta}$ und $\frac{dS}{d\gamma}$ für die aus der letzten Gleichung abgeleiteten Differentialcoefficienten, wobei α , β , γ als unabhängig Veränderliche behandelt werden, so ist

$$\frac{dS}{d\alpha} d\alpha + \frac{dS}{d\beta} d\beta + \frac{dS}{d\gamma} d\gamma = 0$$

wenn

$$\alpha d\alpha + \beta d\beta + \gamma d\gamma = 0$$

und

$$\alpha = 1, \quad \beta = 0, \quad \gamma = 0.$$

Das ist

$$\frac{dS}{d\beta} = 0 \quad \text{und} \quad \frac{dS}{d\gamma} = 0$$

wenn

$$\alpha = 1, \quad \beta = 0, \quad \gamma = 0.$$

Hieraus folgt

$$X_Y = 0, \quad \text{und} \quad Z_x = 0. \quad (390)$$

Ausserdem ist

$$\frac{dS}{d\beta} d\beta + \frac{dS}{d\gamma} d\gamma = 0$$

wenn

$$\alpha = 0, \quad d\alpha = 0$$

$$\beta d\beta + \gamma d\gamma = 0$$

und

$$\beta = 1, \quad \gamma = 0.$$

Hieraus folgt

$$Y_z = 0. \quad (391)$$

Wenn daher die Coordinatenachsen die angenommenen Richtungen haben, welche die Hauptachsen der Spannung genannt worden sind, so sind die rechtwinkligen Componenten der Spannung quer: durch eine Fläche (α, β, γ) nach (379)

$$\alpha Y_x, \quad \beta Y_y, \quad \gamma Z_z. \quad (392)$$

Daher wird der Zug durch eine Fläche normal zu dieser sein:

(1) wenn die Fläche senkrecht zur Hauptachse des Zuges ist;
 [355] (2) wenn zwei von den Haupt-Zugkräften X_x , Y_y , Z_z gleich sind, wobei die Fläche senkrecht zu der Ebene ist, welche die beiden entsprechenden Achsen enthält, (in diesem Falle ist der Zug durch eine solche Fläche gleich dem gemeinsamen Werth der beiden Haupt-Zugkräfte);

(3) wenn die Haupt-Zugkräfte alle gleich sind, und der Zug normal und constant für alle Flächen ist.

Es ist zu bemerken, dass im zweiten und dritten Falle die Lage der Hauptachsen der Spannung theilweise oder vollständig unbestimmt sind (so dass diese als in dem ersten Fall eingeschlossen angesehen

werden können), jedoch sind die Werthe der Haupt-Zugkräfte stets bestimmt, wenn auch nicht immer verschieden.

Wenn daher ein seiner Natur und seinem Zwangszustande nach homogener fester Körper von sechs zu den Hauptachsen des Zwanges senkrechten Flächen begrenzt ist, so können die mechanischen Bedingungen des Gleichgewichts für diese Flächen durch die Berührung mit Flüssigkeiten erfüllt werden, welche eigene Drucke besitzen (vgl. (381)), die im Allgemeinen verschieden sind für die verschiedenen Paare entgegengesetzter Seiten, und mit p' , p'' , p''' bezeichnet werden mögen. (Diese Drucke sind negativ genommen den Haupt-Zugkräften des festen Körpers gleich.) Für das Gleichgewicht wird dann mit Rücksicht auf die Tendenz des festen Körpers, sich aufzulösen, erforderlich sein, dass das Potential für den Stoff des festen Körpers in den Flüssigkeiten Werthe μ_1' , μ_1'' , μ_1''' haben muss, die durch die Gleichungen

$$\varepsilon - t \eta + p' v = \mu_1' m \quad (393)$$

$$\varepsilon - t \eta + p'' v = \mu_1'' m \quad (394)$$

$$\varepsilon - t \eta + p''' v = \mu_1''' m \quad (395)$$

bestimmt sind.

Diese Werthe sind, wie bemerkt werden soll, völlig durch die Natur und den Zustand des festen Körpers bestimmt, und ihre Differenzen sind den Differenzen der entsprechenden Drucke, dividirt durch die Dichte des festen Körpers gleich.

Es kann von Interesse sein, eines dieser Potentiale, wie μ_1' , mit dem Potential (desselben Stoffes) in einer Flüssigkeit von derselben Temperatur und demselben Druck p' zu vergleichen, welche sich im Gleichgewicht mit demselben festen Körper befinden würde, wenn diese von allen Seiten dem gleichförmigen Drucke p' unterworfen ist. Schreiben wir $[\varepsilon]_{p'}$, $[\eta]_{p'}$, $[v]_{p'}$ und $[\mu_1]_{p'}$ für die Werthe, welche ε , η v und μ_1 unter diesen Voraussetzungen annehmen, so haben wir

$$[\varepsilon]_{p'} - t [\eta]_{p'} + p' [v]_{p'} = [\mu_1]_{p'} m. \quad (396)$$

Ziehen wir dies von (393) ab, so erhalten wir

$$\varepsilon - [\varepsilon]_{p'} - t \eta + t [\eta]_{p'} + p' v - p' [v]_{p'} = \mu_1 m - [\mu_1]_{p'} m. \quad (397)$$

Nun folgt unmittelbar aus den Definitionen der Energie und Entropie [356], dass die vier ersten Glieder dieser Gleichung die Arbeit darstellen, welche auf den Körper angewendet werden muss, um ihn aus dem Zustande hydrostatischer Spannung in den anderen Zustand ohne Aenderung der Temperatur zu bringen, und $p' v - p' [v]_{p'}$ bezeichnet offenbar die Arbeit, welche zur Verschiebung einer Flüssigkeit vom Drucke p' , welche den festen Körper umgiebt, während

dieses Vorganges erforderlich war. Somit giebt die linke Seite der Gleichung die gesammte Arbeit, um den von einer Flüssigkeit vom Drucke p' umgebenen festen Körper vom Zustande hydrostatischer Spannung p' zu dem Spannungszustande p', p'', p''' zu bringen. Diese Grösse ist nothwendig positiv, ausgenommen den Grenzfall, wo $p' = p'' = p'''$. Ist die Menge des festen Körpers gleich Eins, so ist die Zunahme des Potentials in der Flüssigkeit an der Seite des festen Körpers, wo der Druck constant bleibt, welche zur Erhaltung des Gleichgewichts erforderlich ist, gleich der oben erwähnten Arbeit. Daher ist μ_1' grösser als $[\mu_1]_{p'}$ und aus ähnlichen Gründen ist μ_1'' grösser als der Werth des Potentials, welcher zum Gleichgewicht für den Fall erforderlich wäre, dass der Körper dem gleichförmigen Drucke p'' unterworfen wäre und μ_1''' grösser als das für das Gleichgewicht bei dem gleichförmigen Drucke p''' erforderliche Potential. Das heisst (wenn wir uns dem allgemeinsten Falle gemäss ausdrücken, d. h. wenn die Flüssigkeit den Stoff des festen Körpers enthält, aber nicht völlig aus demselben besteht), die mit dem festen Körper im Gleichgewicht befindlichen Flüssigkeiten sind alle bezüglich der Substanz des festen Körpers übersättigt, ausgenommen, wenn der feste Körper sich in einem Zustande hydrostatischer Spannung befindet, so dass, wenn in einer dieser Flüssigkeiten ein Fragment von derselben Natur wie der feste Körper vorhanden wäre, dasselbe zu wachsen bestrebt wäre. Selbst wenn kein derartiges Fragment anwesend wäre und obwohl vollkommenes Gleichgewicht bezüglich der Tendenz des festen Körpers, sich aufzulösen oder durch Anlagerung von ähnlich gezwängter Materie zu wachsen, bestehen muss, so wird doch die Gegenwart des der gestaltändernden Spannung unterworfenen festen Körpers zweifellos die Bildung eines festen Körpers erleichtern, der an seiner Oberfläche nur hydrostatisch gespannt ist und in dem Falle eines amorphen Körpers vielleicht in demselben Maasse, als wenn er selbst nur unter hydrostatischer Spannung stände. Daraus folgt, dass unter Umständen oder vielleicht allgemein es eine nothwendige Bedingung des Gleichgewichts zwischen einer Flüssigkeit und einem festen amorphen Körper ist, der sich aus ihr bilden kann, dass der feste Körper an der Berührungsfläche mit der Flüssigkeit wesentlich in einem Zustande hydrostatischer Spannung sein muss.

Im Falle aber krystallinischer fester Körper, welche gestaltändernder Spannung unterworfen sind und in Berührung mit Flüssigkeiten stehen, welche den oben abgeleiteten Bedingungen entsprechen, müssen, obwohl Krystalle von hydrostatischer Spannung zweifellos auf seiner Oberfläche sich zu bilden beginnen [357] würden (falls die gestaltändernde

Spannung und somit die Uebersättigung der Flüssigkeit zu weit geführt wird) bevor diese sich in der Flüssigkeit oder auf der Oberfläche der meisten anderen Körper zu bilden beginnen, doch innerhalb gewisser Grenzen die durch die Gleichungen (393) bis (395) ausgedrückten Beziehungen realisirbar sein, namentlich wenn die Flüssigkeiten leicht Uebersättigung gestatten¹⁾.

Es kann von Interesse sein, die Variationen von p , dem Druck in der Flüssigkeit, welcher zum Theil die Spannungen und den Zwangszustand des festen Körpers bestimmt, mit anderen Aenderungen der Spannung und des Zwanges im festen Körper, unter Rücksichtnahme auf die Gleichung (388) zu beobachten. Um diesen Punkt in voller Allgemeinheit zu behandeln, können wir folgenderweise vorgehen.

Wir betrachten eine solche Menge des festen Körpers, dass sie im Beziehungszustande einen Würfel mit der Seitenlänge Eins bildet, dessen Kanten den Coordinatenachsen parallel sind. Wir können annehmen, dass dieser Körper betreffs seiner Beschaffenheit und seines Zwangszustandes homogen ist, und zwar sowohl in seinem Beziehungs- wie in seinem veränderlichen Zustande. (Dies bedingt keinen Verlust an Allgemeinheit, da wir die Einheit beliebig klein nehmen können.) Die Flüssigkeit soll den festen Körper an einer der Seiten, wo z' constant ist, oder an beiden berühren. Wir können annehmen, dass diese Flächen im veränderlichen Zustande des festen Körpers senkrecht zur Z -Achse und die Kanten, für welche y' und z' beide constant sind, parallel zur X -Achse bleiben. Es ist zu bemerken, dass diese Annahme nur die Lage des gezwängten Körpers zu den Coordinatenachsen bestimmen und in keiner Weise seinen Zwangszustand einschränken.

Aus den gemachten Annahmen folgt, dass

$$\frac{dz}{dx'} = \text{const.} = 0, \quad \frac{dz}{dy'} = \text{const.} = 0, \quad \frac{dy}{dx'} = \text{const.} = 0 \quad (398)$$

und

$$X_{z'} = 0, \quad Y_{z'} = 0, \quad Z_{z'} = -p \frac{dx}{dx'} \frac{dy}{dy'} \quad (399)$$

¹⁾ Die Wirkung von gestaltändernder Spannung in einem festen Körper auf die Erscheinungen der Krystallisation und Verflüssigung ist ebenso wie die Wirkung einer Aenderung des der Flüssigkeit und dem festen Körper gemeinsamen hydrostatischen Druckes zuerst von Professor James Thomson dargelegt worden. Trans. R. S. Edinb. 16, 575; Proc. R. Soc. 11, 473; Phil. Mag. (4) 24, 395.

Hieraus folgt nach (355)

$$d\varepsilon_{r'} = t d\eta_{r'} + X_x d\frac{dx}{dx'} + X_{y'} d\frac{dx}{dy'} + Y_{y'} d\frac{dy}{dy'} - p \frac{dx}{dx'} \frac{dy}{dy'} d\frac{dz}{dz'}. \quad (400)$$

Weiter nach (388)

$$[358] \quad d\varepsilon = t d\eta + \eta dt - p dv - v dp + m d\mu_1. \quad (401)$$

Nun verlangen die gemachten Voraussetzungen, dass

$$v = \frac{dx}{dx'} \frac{dy}{dy'} \frac{dz}{dz'} \quad (402)$$

und

$$dv = \frac{dy}{dy'} \frac{dz}{dz'} d\frac{dx}{dx'} + \frac{dz}{dz'} \frac{dx}{dx'} d\frac{dy}{dy'} + \frac{dx}{dx'} \frac{dy}{dy'} d\frac{dz}{dz'} \quad (403)$$

Verbinden wir die Gleichungen (400), (401) und (403) und bemerken, dass $\varepsilon_{r'}$ und $\eta_{r'}$ äquivalent ε und η sind, so erhalten wir

$$\begin{aligned} & \eta dt - v dp + m d\mu_1 \\ &= \left(X_x + p \frac{dy}{dy'} \frac{dz}{dz'} \right) d\frac{dx}{dx'} + X_{y'} d\frac{dx}{dx'} + \left(Y_{y'} + p \frac{dz}{dz'} \frac{dx}{dx'} \right) d\frac{dy}{dy'}. \quad (404) \end{aligned}$$

Der Leser wird bemerken, dass wenn der feste Körper von allen Seiten dem gleichförmigen Normaldruck p unterworfen ist, die Coefficienten der Differentiale auf der rechten Seite der Gleichung verschwinden. Denn der Ausdruck $\frac{dy}{dy'} \frac{dz}{dz'}$ stellt die Projection einer Seite des Parallelopipéds, für welche x' constant ist, auf die Y - Z -Ebene dar, das Produkt mit p ist gleich der der X -Achse parallelen Componente des Gesamtdruckes auf dieser Seite, d. h. es wird gleich dem negativen Werthe von X_x sein. Aehnlich ist der Fall mit dem Coefficienten von $d\frac{dy}{dy'}$; und $X_{y'}$ bezeichnet offenbar eine Kraft, welche tangential zu der Fläche liegt, auf die sie wirkt. Es ist demnach zu bemerken, dass wenn wir die auf die Seiten des festen Parallelopipeds wirkenden Kräfte aus dem hydrostatischen p Druck und Zusatzkräften bestehend ansehen, die bei einer unendlich kleinen Aenderung des Zwangszustandes des festen Körpers durch diese Zusatzkräfte gethane Arbeit durch die rechte Seite der Gleichung dargestellt sein wird.

Wir wollen zunächst den Fall betrachten, dass die Flüssigkeit der Substanz nach mit dem festen Körper identisch ist. Wir haben dann für eine Masse der Flüssigkeit, welche der des festen Körpers gleich ist, nach (97)

$$\eta_F dt - v_F dp + m d\mu_1 = 0 \quad (405)$$

wo η_F und v_F Entropie und Volum der Flüssigkeit darstellen. Durch Subtraction erhalten wir

$$\begin{aligned} & -(\eta_F - \eta) dt + (v_F - v) dp \\ & = \left(X_x + p \frac{dy}{dy'} \frac{dz}{dz'} \right) d \frac{dx}{dx'} + X_y d \frac{dx}{dy'} + \left(Y_y + p \frac{dz}{dz'} \frac{dx}{dx'} \right) d \frac{dy}{dy'} \end{aligned} \quad (406)$$

Wenn nun die Grössen $\frac{dx}{dx'}$, $\frac{dx}{dy'}$, $\frac{dy}{dy'}$ constant bleiben, so haben wir für die Beziehung zwischen den Aenderungen der Temperatur und des Druckes, welche zur Erhaltung des Gleichgewichtes erforderlich ist

$$[359] \quad \frac{dt}{dp} = \frac{v_F - v}{\eta_F - \eta} = t \frac{v_F - v}{Q}, \quad (407)$$

wo Q die Wärmemenge bezeichnet, welche absorbiert wird, wenn der feste Körper in den flüssigen Zustand ohne Aenderung der Temperatur oder des Druckes übergeht. Diese Gleichung ist ähnlich (131), welche auf Körper Anwendung findet, die hydrostatischem Druck unterworfen sind. Nur wird der Werth von $\frac{dt}{dp}$ im Allgemeinen nicht derselbe sein; wie wenn der feste Körper von allen Seiten dem gleichförmigen normalen Drucke p unterworfen wäre; denn die Grössen v und η (und daher Q) werden im Allgemeinen abweichende Werthe haben. Wenn aber die Drucke an allen Seiten gleich und normal sind, so wird der Werth von $\frac{dt}{dp}$ derselbe sein, ob wir den Druck während der Variation als beständig normal und gleich auf allen Seiten betrachten, oder die Grössen $\frac{dx}{dx'}$, $\frac{dx}{dy'}$, $\frac{dy}{dy'}$, als constant ansehen.

Wünschen wir aber zu wissen, wie die Temperatur beeinflusst wird, wenn der Druck zwischen dem festen Körper und der Flüssigkeit constant bleibt, der Zwang des festen Körpers aber in irgend einer mit dieser Voraussetzung verträglichen Weise geändert wird, so sind die Differentialcoefficienten von t nach den Grössen, welche den Zwang ausdrücken, durch die Gleichung (406) angegeben. Diese Differentialcoefficienten werden alle gleich Null, wenn der Druck auf allen Seiten normal und gleich wird, der Differentialcoefficient $\frac{dt}{dp}$ verschwindet aber, auch wenn $\frac{dx}{dx'}$, $\frac{dx}{dy'}$, $\frac{dy}{dy'}$ constant sind, oder wenn der Druck auf allen Seiten gleich und normal ist, nur in dem Falle, dass die Dichte des festen Körpers der der Flüssigkeit gleich ist.

Sehr nahe derselbe Fall liegt vor, wenn die Flüssigkeit mit dem festen Körper der Substanz nach nicht identisch ist, wenn wir annehmen, dass die Zusammensetzung der Flüssigkeit ungeändert bleibt. Wir haben nothwendig bezüglich der Flüssigkeit

$$d\mu_1 = \left(\frac{d\mu_1}{dt}\right)_{p,m}^{(F)} dt + \left(\frac{d\mu_1}{dp}\right)_{t,m}^{(F)} dp^1 \quad (408)$$

wo der Index (F) andeutet, dass der damit behaftete Ausdruck sich auf die Flüssigkeit bezieht. Nun ist nach (92)

$$360] \quad \left(\frac{d\mu_1}{dt}\right)_{p,m}^{(F)} = -\left(\frac{d\eta}{dm_1}\right)_{t,p,m}^{(F)} \quad \text{und} \quad \left(\frac{d\mu_1}{dp}\right)_{t,m}^{(F)} = \left(\frac{dv}{dm_1}\right)_{t,p,m}^{(F)} \quad (409)$$

Führen wir diese Werthe in die vorige Gleichung ein, so folgt nach einiger Umformung und Multiplication mit m

$$m \left(\frac{d\eta}{dm_1}\right)_{t,p,m}^{(F)} dt - m \left(\frac{dv}{dm_1}\right)_{t,p,m}^{(F)} dp + m d\mu_1 = 0. \quad (410)$$

Durch Subtraction dieser Gleichung von (404) können wir eine ähnliche Gleichung wie (406) erhalten, nur dass wir statt η_F und v_F die Ausdrücke haben

$$m \left(\frac{d\eta}{dm_1}\right)_{t,p,m}^{(F)} \quad \text{und} \quad m \left(\frac{dv}{dm_1}\right)_{t,p,m}^{(F)}$$

Die Discussion der Gleichung (406) wird daher mutatis mutandis auf diesen Fall anwendbar sein.

Wir können auch die Aenderung in der Zusammensetzung der Flüssigkeit zu bestimmen wünschen, welche zum Gleichgewicht erforderlich ist, wenn der Druck p oder die Grössen $\frac{dx}{dx'}$, $\frac{dx}{dy'}$, $\frac{dy}{dy'}$ variirt werden, wobei die Temperatur constant bleibt. Nennen wir für die Flüssigkeit den Werth des mit ζ bezeichneten Ausdrucks (vgl. S. 142) als Function von t , p , und den Mengen der einzelnen Bestandtheile m_1 , m_2 , m_3 etc., von denen die erste sich auf den Stoff bezieht, aus dem der feste Körper gebildet ist, so können wir leicht den Werth von μ , ausgedrückt durch dieselben Veränderlichen, finden. Es wird aber, wenn wir Aenderungen in der Zusammensetzung der Flüssigkeit in Betracht ziehen, genügen, alle Bestandtheile bis auf einen veränderlich zu setzen. Geben wir demnach m_1 einen konstanten Werth und machen auch t constant, so haben wir

$$d\mu_1 = \left(\frac{d\mu_1}{dp}\right)_{t,m}^{(F)} dp + \left(\frac{d\mu_1}{dm_2}\right)_{t,p,m}^{(F)} dm_2 + \left(\frac{d\mu_1}{dm_3}\right)_{t,p,m}^{(F)} dm_3 + \text{etc.}$$

1) Das Suffix m steht hier wie überall in dieser Abhandlung für alle Symbole m_1 , m_2 , etc. mit Ausnahme deren, die etwa im Differentialcoefficienten vorhanden sind.

Führen wir diesen Werth in die Gleichung (404) ein und lassen das Glied mit dt ausfallen, so erhalten wir

$$\left\{ m \left(\frac{d\mu_1}{dp} \right)_{t, m}^{(F)} - v \right\} dp + m \left(\frac{d\mu_1}{dm_2} \right)_{t, p, m}^{(F)} dm_2 + m \left(\frac{d\mu_1}{dm_3} \right)_{t, p, m}^{(F)} dm_3 + \text{etc.} = \left(X_{x'} + p \frac{dy}{dy'} \frac{dz}{dz'} \right) d \frac{dx}{dx'} + X_{y'} d \frac{dy}{dy'} + \left(Y_{y'} + p \frac{dz}{dz'} \frac{dx}{dx'} \right) d \frac{dy}{dy'}. \quad (411)$$

Diese Gleichung zeigt die Variation in der Menge eines jeden Bestandtheils der Flüssigkeit (ausser dem Stoffe, welcher den festen Körper bildet), welche der Aenderung von p oder von $\frac{dx}{dx'}$, $\frac{dy}{dy'}$, $\frac{dz}{dz'}$ bezüglich der Tendenz des festen Körpers, sich aufzulösen, Gleichgewicht hält.

[361]

Fundamentalgleichungen für feste Körper.

Die auf den vorstehenden Seiten entwickelten Grundlagen zeigen, dass die Lösung der auf das Gleichgewicht fester Körper bezüglichen Probleme, oder wenigstens ihre Zurückführung auf rein analytische Prozesse, von unserer Kenntniss der Zusammensetzung und Dichte des festen Körpers an jedem Punkt in einem besonderen Zustande, den wir den Beziehungszustand genannt haben, und der Beziehung zwischen den mit $\varepsilon_{v'}$, $\eta_{v'}$, $\frac{dx}{dx'}$, $\frac{dy}{dy'}$, \dots , $\frac{dz}{dz'}$, x' , y' und z' bezeichneten Grössen abhängig gemacht werden kann. Ist der feste Körper in Berührung mit Flüssigkeiten, so ist eine gewisse Kenntniss der Eigenschaften der Flüssigkeit erforderlich, jedoch nur eine solche, welche auch für die Lösung von Problemen über das Gleichgewicht der Flüssigkeiten unter einander nöthig ist.

Wenn der feste Körper in irgend einem Zustande, den er annehmen kann, homogen in seiner Beschaffenheit und seinem Zwangszustande ist, so können wir diesen Zustand als den Beziehungszustand wählen und die Beziehung zwischen $\varepsilon_{v'}$, $\eta_{v'}$, $\frac{dx}{dx'}$, \dots , $\frac{dz}{dz'}$ wird von x' , y' , z' unabhängig sein. Es ist aber nicht immer möglich, selbst im Falle von Körpern, die von homogener Beschaffenheit sind, alle Elemente gleichzeitig in denselben Zustand des Zwanges zu bringen. Es würde dies z. B. im Falle der „Glasthränen“ nicht möglich sein.

Kennen wir nun die Beziehung zwischen $\varepsilon_{v'}$, $\eta_{v'}$, $\frac{dx}{dx'}$, \dots , $\frac{dz}{dz'}$ für

einen homogenen festen Körper für einen gegebenen Beziehungszustand, so können wir eine ähnliche Beziehung für jeden anderen Zustand als Beziehungszustand ableiten. Denn bezeichnen x', y', z' die Coordinaten von Punkten des festen Körpers im ersten Beziehungszustande, und x'', y'', z'' die Coordinaten derselben Punkte im zweiten Beziehungszustande, so haben wir nothwendig

$$\frac{dx}{dx'} = \frac{dx}{dx''} \frac{dx''}{dx'} + \frac{dy}{dy''} \frac{dy''}{dy'} + \frac{dz}{dz''} \frac{dz''}{dz'}, \text{ etc. (neun Gleichungen), (412)}$$

und schreiben wir R für das Volum eines Elements im Zustande (x'', y'', z'') , dividirt durch sein Volum im Zustande (x', y', z') , so haben wir

$$R = \begin{vmatrix} \frac{dx''}{dx'} & \frac{dy''}{dy'} & \frac{dz''}{dz'} \\ \frac{dy''}{dx'} & \frac{dy''}{dy'} & \frac{dy''}{dz'} \\ \frac{dz''}{dx'} & \frac{dz''}{dy'} & \frac{dz''}{dz'} \end{vmatrix} \quad (413)$$

$$362] \quad \epsilon_{v'} = R \epsilon_{v''}, \quad r_{v'} = R r_{v''}. \quad (414)$$

Wenn wir daher durch den Versuch den Werth von $\epsilon_{v'}$ ausgedrückt durch $r_{v'}$, $\frac{dx}{dx'}$, \dots , $\frac{dz}{dz'}$, und die Grössen, welche die Zusammensetzung des Körpers angeben, bestimmt haben, so erhalten wir durch Substitution der in (412) bis (414) angegebenen Werthe $\epsilon_{v''}$ ausgedrückt in $r_{v''}$, $\frac{dx}{dx''}$, \dots , $\frac{dz}{dz''}$, $\frac{dx''}{dx'}$, \dots , $\frac{dz''}{dz'}$, und den Grössen, welche die Zusammensetzung des Körpers angeben.

Wir können dies auf die Elemente eines Körpers, der von Punkt zu Punkt in Bezug auf seine Zusammensetzung und seinen Zwangszustand veränderlich ist, in einem gegebenen Beziehungszustand (x'', y'', z'') anwenden, und wenn der Körper in diesem Beziehungszustande vollständig beschrieben ist, sowohl in Betreff seiner Zusammensetzung wie der Verschiebungen, welche nothwendig wären, um einem homogenen Körper von gleicher Zusammensetzung, für den $\epsilon_{v'}$ als Function von $r_{v'}$, $\frac{dx}{dx'}$, \dots , $\frac{dz}{dz'}$ und der Grössen, welche seine Zusammensetzung ausdrücken, bekannt ist, aus dem Beziehungszustande (x', y', z') in einen ähnlichen und ähnlich angeordneten Zwangszustand, wie das Element des nicht homogenen Körpers zu bringen, so können wir offenbar $\frac{dx''}{dx'}$, \dots , $\frac{dz''}{dz'}$ als für jedes Element des Körpers bekannt ansehen, d. h. bekannt als Function von x'', y'', z'' . Wir

haben alsdann $\varepsilon_{\nu''}$ als Function von $\eta_{\nu''}, \frac{dx}{dx''}, \dots, \frac{dz}{dz''}, x'', y'', z''$; und da die Zusammensetzung des Körpers als Function von x'', y'', z'' bekannt ist, und die Dichte, falls sie nicht unmittelbar gegeben ist, aus der Dichte des homogenen Körpers im Beziehungszustande abgeleitet werden kann, so ist dies ausreichend zur Bestimmung des Gleichgewichts irgend eines gegebenen Zustandes des nicht homogenen Körpers.

Es kann somit eine Gleichung, welche für einen festen Körper mit Rücksicht auf einen bestimmten Beziehungszustand die Beziehung zwischen den Grössen $\varepsilon_{\nu'}, \eta_{\nu'}, \frac{dx}{dx'}, \dots, \frac{dz}{dz'}$, sowie den Grössen, welche die Zusammensetzung des Körpers ausdrücken, falls diese continuirlicher Aenderungen fähig ist, darstellt, oder irgend eine andere Gleichung, aus welcher diese Beziehung abgeleitet werden kann, eine Fundamentalgleichung für diese Art fester Körper genannt werden. Es ist zu bemerken, dass der Sinn, in welchem dieser Ausdruck hier gebraucht wird, vollkommen analog dem ist, in welchem wir ihn früher auf Flüssigkeiten und feste Körper angewendet haben, die nur dem hydrostatischen Druck unterworfen sind.

Ist die Fundamentalgleichung zwischen $\varepsilon_{\nu'}, \eta_{\nu'}, \frac{dx}{dx'}, \dots, \frac{dz}{dz'}$ bekannt [363], so können wir durch Differenziren die Werthe von $t, X_{x'}, \dots, Z_{z'}$ als Functionen der erstgenannten Grössen erhalten, wodurch wir elf unabhängige Beziehungen zwischen den einundzwanzig Grössen

$$\varepsilon_{\nu'}, \eta_{\nu'}, \frac{dx}{dx'}, \dots, \frac{dz}{dz'}, t, X_{x'}, \dots, Z_{z'}, \quad (415)$$

erhalten, welche alle existirenden sind, da zehn von diesen Grössen unabhängig sind. Alle diese Gleichungen können ausserdem Veränderliche enthalten, welche die Zusammensetzung des Körpers ausdrücken, falls dieser stetiger Aenderung unterliegen kann.

Benutzen wir das Zeichen $\psi_{\nu'}$, um den Werth von ψ (wie er S. 106 und 107 defnirt ist) für ein Element des festen Körpers, dividirt durch das Volum dieses Elements im Beziehungszustande, zu bezeichnen, so haben wir

$$\psi_{\nu'} = \varepsilon_{\nu'} - t \eta_{\nu'}. \quad (416)$$

Gleichung (356) kann auf die Form

$$\delta\psi_{\nu'} = - \eta_{\nu'} \delta t + \sum \sum' \left(X_{x'} \delta \frac{dx'}{dx} \right) \quad (417)$$

reducirt werden. Wenn wir also den Werth von $\psi_{v'}$ als Function der Veränderlichen $t, \frac{dx}{dx'}, \dots \frac{dz}{dz'}$, und derjenigen darstellen, welche die Zusammensetzung des Körpers ausdrücken, so können wir durch Differenziren die Werthe von $r_{v'}, X_{x'}, \dots Z_{z'}$ als Functionen derselben Veränderlichen erhalten. Dies giebt elf unabhängige Beziehungen zwischen denselben Grössen wie früher, ausgenommen, dass $\psi_{v'}$ an Stelle von $\varepsilon_{v'}$ auftritt. Oder, wenn wir $\psi_{v'}$ mittelst der Gleichung (416) eliminiren, erhalten wir elf unabhängige Beziehungen zwischen den Grössen in (415) und denen, welche die Zusammensetzung des Körpers ausdrücken. Eine Gleichung, welche den Werth von $\psi_{v'}$ als Function der Grössen $t, \frac{dx}{dx'}, \dots \frac{dz}{dz'}$ und der Grössen, welche die Zusammensetzung des Körpers ausdrücken, falls derselbe stetige Aenderungen erfahren kann, ausdrückt, ist somit eine Fundamentalgleichung für die Art von festen Stoffen, auf welche sie sich bezieht.

Wir hätten bei der Discussion der Gleichgewichtsbedingungen eines festen Körpers von dem Grundsatz ausgehen können, dass es nothwendig und zureichend für das Gleichgewicht ist, wenn die Temperatur über die ganze fragliche Masse gleichförmig, und dass die Variation der Kräftefunction ($-\psi$) derselben Masse Null oder negativ sein muss für alle Aenderungen, welche die Temperatur nicht beeinflussen. Wir hätten annehmen können, dass der Werth von ψ für ein Element des festen Körpers eine [364] Function der Temperatur und des Zwangszustandes ist, so dass wir für constante Temperatur schreiben können

$$\delta\psi_{v'} = \Sigma\Sigma' \left(X_{x'} \delta \frac{dx}{dx'} \right),$$

wo die Grössen $X_{x'}, \dots Z_{z'}$ durch diese Gleichung defnirt werden. Dies wäre nur eine formale Aenderung in der Definition von $X_{x'}, \dots Z_{z'}$ und würde den Werth dieser Grössen nicht beeinflussen, da diese Gleichung für $X_{x'}, \dots Z_{z'}$ nach der durch Gleichung (355) gegebenen Definition gültig ist. Mit solchen Daten und durch ähnliche Transformationen, wie wir sie benutzt haben, könnten wir ähnliche Ergebnisse erhalten¹⁾. Es ist ersichtlich, dass der einzige Unterschied in

1) Ein Beispiel dieses Verfahrens findet sich bei Thomson und Tait, *Natural-Philos.* 1, p. 705. Bezüglich der allgemeinen Theorie elastischer Körper vgl. auch Thomsons Abhandlung „On the Thermo-elastic and Thermo-magnetic Properties of Matter“ im *Quart. Journ. of Math.* 1, 57. 1855 und Greens Abhandlungen über die Fortpflanzung, Reflexion und Brechung des Lichtes in den *Trans. of the Cambridge Philos. Soc.* vol. 7.

den Gleichungen darin bestünde, dass $\psi_{v'}$ an Stelle von $\varepsilon_{v'}$ erschiene und dass die Ausdrücke bezüglich der Entropie fehlten. Ein derartiges Verfahren ist offenbar rücksichtlich der Unmittelbarkeit, mit der die Ergebnisse erhalten werden, vorzuziehen. Das Verfahren in dieser Abhandlung zeigt die Rolle deutlicher, welche die Energie und die Entropie in der Theorie des Gleichgewichts spielen, und kann natürlicher auf solche dynamische Probleme ausgedehnt werden, welche unter der Bedingung der Constanz der Entropie der Elemente eines festen Körpers verlaufen (wenn z. B. Schwingungen sich durch einen festen Körper fortpflanzen), ebenso wie das andere Verfahren natürlicher auf dynamische Probleme ausgedehnt werden kann, wo die Temperatur constant ist. (Vgl. die Note auf S. 107).

Wir haben schon Gelegenheit zur Bemerkung gehabt, dass der Zwangszustand eines Elements ohne Rücksicht auf die Richtungen im Raum sechs unabhängige Variationen erfahren kann. Daher muss es möglich sein, den Zwangszustand eines Elementes durch sechs Functionen von $\frac{dx}{dx'}$, \dots , $\frac{dz}{dz'}$ darzustellen, welche von der Lage des Elements unabhängig sind. Als solche Grössen können wir die Quadrate der Verhältnisse der Elongationen von Linien, die den drei Coordinatenachsen im Beziehungszustande parallel laufen, und die Produkte der Verhältnisse der Elongationen jedes Paares dieser Linien mit dem Cosinus des Winkels, welchen sie im veränderlichen Zustande des festen Körpers einschliessen, benutzen. Bezeichnen wir diese Grössen mit A, B, C, a, b, c , so haben wir

$$[365] \quad A = \Sigma \left(\frac{dx}{dx'} \right)^2, \quad B = \Sigma \left(\frac{dx}{dy'} \right)^2, \quad C = \Sigma \left(\frac{dx}{dz'} \right)^2, \quad (418)$$

$$a = \Sigma \left(\frac{dx}{dy'} \frac{dx}{dz'} \right), \quad b = \Sigma \left(\frac{dx}{dz'} \frac{dx}{dx'} \right), \quad c = \Sigma \left(\frac{dx}{dx'} \frac{dx}{dy'} \right). \quad (419)$$

Die Bestimmung der Fundamentalgleichung eines festen Körpers ist so auf die Bestimmung der Beziehung zwischen $\varepsilon_{v'}$, $\eta_{v'}$, A, B, C, a, b, c reducirt, oder auf die Beziehung zwischen $\psi_{v'}$, t , A, B, C, a, b, c .

Im Falle isotroper fester Körper ist der Zwangszustand eines Elements, insofern er die Beziehung zwischen $\varepsilon_{v'}$ und $\eta_{v'}$ oder zwischen $\psi_{v'}$ und t beeinflussen kann, nur dreier unabhängiger Variationen fähig. Dies ergibt sich deutlicher als eine Consequenz des Satzes, dass für jeden gegebenen Zwang eines Elements in demselben drei Linien möglich sind, welche sich im ungezwängten wie im gezwängten Zustande rechtwinkelig schneiden. Ist das ungezwängte Element isotrop, so müssen die Elongationsverhältnisse für diese drei Linien mit $\eta_{v'}$ den Werth von $\varepsilon_{v'}$ oder mit t den Werth von $\psi_{v'}$ bestimmen.

Um die Existenz solcher Linien, welche die Hauptachsen des Zwanges genannt werden, und um die Beziehung der Elongationen dieser Linien zu den Grössen $\frac{dx}{dx'}, \dots, \frac{dz}{dz'}$ zu finden, können wir folgendermassen vorgehen. Das Verhältniss der Elongation r einer Linie, deren Richtungscosinus im Beziehungszustande α', β', γ' sind, ist offenbar gegeben durch

$$\begin{aligned}
 r^2 = & \left(\frac{dx}{dx'} \alpha' + \frac{dy}{dy'} \beta' + \frac{dz}{dz'} \gamma' \right)^2 \\
 & + \left(\frac{dy}{dx'} \alpha' + \frac{dy}{dy'} \beta' + \frac{dy}{dz'} \gamma' \right)^2 \\
 & + \left(\frac{dz}{dx'} \alpha' + \frac{dz}{dy'} \beta' + \frac{dz}{dz'} \gamma' \right)^2
 \end{aligned} \tag{420}$$

Nun ist der zu beweisende Satz offenbar äquivalent dem, dass es immer möglich ist, beiden Systemen rechtwinkliger Achsen X', Y', Z' und X, Y, Z solche Richtungen zu geben, dass

$$\left. \begin{aligned}
 \frac{dx}{dy'} = 0, \quad \frac{dx}{dz'} = 0, \quad \frac{dy}{dz'} = 0 \\
 \frac{dy}{dx'} = 0, \quad \frac{dz}{dx'} = 0, \quad \frac{dz}{dy'} = 0
 \end{aligned} \right\} \tag{421}$$

Wir wählen eine Linie in dem Element, für welche der Werth von r wenigstens so gross ist, wie für jede andere, und legen die Achsen X und X' parallel derselben im gezwängten und ungezwängten Zustande. [366] Dann ist

$$\frac{dy}{dx'} = 0, \quad \frac{dz}{dx'} = 0. \tag{422}$$

Schreiben wir weiter $\frac{d(r^2)}{d\alpha'}, \frac{d(r^2)}{d\beta'}, \frac{d(r^2)}{d\gamma'}$ für die Differentialcoefficienten, welche aus (420) durch Behandlung von α', β', γ' als unabhängiger Veränderlicher erhalten werden, so ist

$$\frac{d(r^2)}{d\alpha'} d\alpha' + \frac{d(r^2)}{d\beta'} d\beta' + \frac{d(r^2)}{d\gamma'} d\gamma' = 0,$$

wenn $\alpha' d\alpha' + \beta' d\beta' + \gamma' d\gamma' = 0$

und $\alpha' = 1, \beta' = 0, \gamma' = 0$

Das ist $\frac{d(r^2)}{d\beta'} = 0$ und $\frac{d(r^2)}{d\gamma'} = 0$.

wenn $\alpha' = 1, \beta' = 0, \gamma' = 0$.

Daher
$$\frac{dx}{dy'} = 0, \quad \frac{dx}{dz'} = 0. \quad (423)$$

Daher ist eine Linie des Elements, welche im ungezwängten Zustande senkrecht zu X' steht, senkrecht zu X im gezwängten Zustande. Von allen diesen Linien wählen wir eine, für welche r wenigstens so gross ist, wie für jede andere, und legen die Achsen Y' und Y parallel derselben im gezwängten und im ungezwängten Zustande.

Dann ist
$$\frac{dx}{dy'} = 0 \quad (424)$$

und durch ganz ähnliche Betrachtungen, wie die eben durchgeführten, kann leicht gezeigt werden, dass

$$\frac{dy}{dz'} = 0. \quad (425)$$

Linien, welche im ungezwängten Körper parallel den Achsen X' , Y' und Z' liegen, sind daher im gezwängten Körper parallel den Achsen X , Y , Z , und die Verhältnisse der Elongationen solcher Linien sind

$$\frac{dx}{dx'}, \quad \frac{dy}{dy'}, \quad \frac{dz}{dz'}$$

Diese Linien haben die gemeinsame Eigenschaft eines stationären Werthes des Verhältnisses der Elongation für veränderliche Richtungen der Linie. Dies geht aus der Form hervor, auf welche der allgemeine Ausdruck für r^2 durch die Lage der Coordinatenachsen reducirt wird, nämlich

$$r^2 = \left(\frac{dx}{dx'}\right)^2 \alpha^2 + \left(\frac{dy}{dy'}\right)^2 \beta^2 + \left(\frac{dz}{dz'}\right)^2 \gamma^2.$$

[367] Nachdem so die Existenz von Linien nachgewiesen ist, welche für jede Art Zwang die erwähnten Eigenschaften besitzen, können wir zur Auffindung der Beziehungen zwischen den Elongationsverhältnissen dieser Linien (den Hauptachsen des Zwanges) und den Grössen $\frac{dx}{dx'}$, $\frac{dz}{dz'}$ unter der allgemeinsten Annahme bezüglich der Coordinatenachsen übergehen.

Für eine Hauptachse des Zwanges haben wir

$$\frac{d(r^2)}{d\alpha'} d\alpha' + \frac{d(r^2)}{d\beta'} d\beta' + \frac{d(r^2)}{d\gamma'} d\gamma' = 0$$

wenn

$$\alpha' d\alpha' + \beta' d\beta' + \gamma' d\gamma' = 0$$

wobei die Differentialcoefficienten in der ersten Gleichung gemäss (420) wie oben definirt sind. Daher ist

$$\frac{1}{\alpha'} \frac{d(r^2)}{d\alpha'} = \frac{1}{\beta'} \frac{d(r^2)}{d\beta'} = \frac{1}{\gamma'} \frac{d(r^2)}{d\gamma'}. \quad (426)$$

Aus (420) folgt unmittelbar

$$\frac{\alpha'}{2} \frac{d(r^2)}{d\alpha'} + \frac{\beta'}{2} \frac{d(r^2)}{d\beta'} + \frac{\gamma'}{2} \frac{d(r^2)}{d\gamma'} = r^2. \quad (427)$$

Aus den beiden letzten Gleichungen folgt wegen der nothwendigen Beziehung $\alpha'^2 + \beta'^2 + \gamma'^2 = 1$

$$\frac{1}{2} \frac{d(r^2)}{d\alpha'} = \alpha' r^2, \quad \frac{1}{2} \frac{d(r^2)}{d\beta'} = \beta' r^2, \quad \frac{1}{2} \frac{d(r^2)}{d\gamma'} = \gamma' r^2 \quad (428)$$

oder, wenn wir die Werthe der Differentialcoefficienten aus (420) substituiren

$$\left. \begin{aligned} \alpha' \Sigma \left(\frac{dx}{dx'} \right)^2 + \beta' \Sigma \left(\frac{dx}{dx'} \frac{dx}{dy'} \right) + \gamma' \Sigma \left(\frac{dx}{dx'} \frac{dx}{dz'} \right) &= \alpha' r^2 \\ \alpha' \Sigma \left(\frac{dx}{dy'} \frac{dx}{dx'} \right) + \beta' \Sigma \left(\frac{dx}{dy'} \right)^2 + \gamma' \Sigma \left(\frac{dx}{dy'} \frac{dx}{dz'} \right) &= \beta' r^2 \\ \alpha' \Sigma \left(\frac{dx}{dz'} \frac{dx}{dx'} \right) + \beta' \Sigma \left(\frac{dx}{dz'} \frac{dx}{dy'} \right) + \gamma' \Sigma \left(\frac{dx}{dz'} \right)^2 &= \gamma' r^2 \end{aligned} \right\} (429)$$

Eliminiren wir α' , β' , γ' aus diesen Gleichungen, so können wir das Ergebniss in der Form schreiben

$$\left| \begin{array}{ccc} \Sigma \left(\frac{dx}{dx'} \right)^2 - r^2 & \Sigma \left(\frac{dx}{dx'} \frac{dx}{dy'} \right) & \Sigma \left(\frac{dx}{dx'} \frac{dx}{dz'} \right) \\ \Sigma \left(\frac{dx}{dy'} \frac{dx}{dx'} \right) & \Sigma \left(\frac{dx}{dy'} \right)^2 - r^2 & \Sigma \left(\frac{dx}{dy'} \frac{dx}{dz'} \right) \\ \Sigma \left(\frac{dx}{dz'} \frac{dx}{dx'} \right) & \Sigma \left(\frac{dx}{dz'} \frac{dx}{dy'} \right) & \Sigma \left(\frac{dx}{dz'} \right)^2 - r^2 \end{array} \right| = 0. \quad (430)$$

[368] Wir können schreiben

$$-r^6 + Er^4 - Fr^2 + G = 0 \quad (431)$$

Dann ist

$$E = \Sigma \Sigma' \left(\frac{dx}{dx'} \right)^2 \quad (432)$$

Ferner¹⁾

$$\begin{aligned} F &= \Sigma' \left\{ \Sigma \left(\frac{dx}{dx'} \right)^2 \Sigma \left(\frac{dx}{dy'} \right)^2 - \Sigma \left(\frac{dx}{dx'} \frac{dx}{dy'} \right) \Sigma \left(\frac{dx}{dx'} \frac{dx}{dy'} \right) \right\} \\ &= \Sigma' \Sigma \left\{ \left(\frac{dx}{dx'} \right)^2 \Sigma \left(\frac{dx}{dy'} \right)^2 - \frac{dx}{dx'} \frac{dx}{dy'} \Sigma \left(\frac{dx}{dx'} \frac{dx}{dy'} \right) \right\} = \\ &= \Sigma' \Sigma \left\{ \left(\frac{dx}{dx'} \right)^2 \left(\frac{dy}{dy'} \right)^2 + \left(\frac{dx}{dx'} \right)^2 \left(\frac{dz}{dz'} \right)^2 - \frac{dx}{dx'} \frac{dx}{dy'} \frac{dy}{dy'} \frac{dy}{dy'} - \frac{dx}{dx'} \frac{dx}{dy'} \frac{dz}{dz'} \frac{dz}{dz'} \right\} \end{aligned}$$

1) Die in den Gleichungen (434) und (438) gegebenen Werthe, welche hier ausführlich abgeleitet wurden, können aus der Gleichung (430) unmittelbar hingeschrieben werden, wenn man von den gebräuchlichen Theoremen über die Multiplication der Determinanten Gebrauch macht. Vgl. Salmon, Lessons Introductory to the Modern Higher Algebra 2. Ed. Less. III, oder Baltzer, Theorie und Anwendung der Determinanten § 5.

$$\begin{aligned}
 &= \Sigma' \Sigma \left\{ \left(\frac{dx}{dx'} \right)^2 \left(\frac{dy}{dy'} \right)^2 + \left(\frac{dy}{dx'} \right)^2 \left(\frac{dx}{dy'} \right)^2 - 2 \frac{dx}{dx'} \frac{dx}{dy'} \frac{dy}{dx'} \frac{dy}{dy'} \right\} \\
 &= \Sigma' \Sigma \left(\frac{dx}{dx'} \frac{dy}{dy'} - \frac{dy}{dx'} \frac{dx}{dy'} \right)^2. \tag{433}
 \end{aligned}$$

Dies kann auch geschrieben werden

$$F = \Sigma' \Sigma \begin{vmatrix} \frac{dx}{dx'} & \frac{dx}{dy'} \\ \frac{dy}{dx'} & \frac{dy}{dy'} \end{vmatrix} \tag{434}$$

Bei der Reduction des Werthes von G wird es bequem sein, das Zeichen Σ_{3+3} zu benutzen, um die Summe der sechs Ausdrücke zu bezeichnen, die beim Ersatz von x, y, z durch $y, z, x; z, x, y; x, z, y; y, x, z; z, y, x$ entstehen; das Symbol Σ_{3-3} soll dasselbe bedeuten, nur dass die drei letzten Ausdrücke negativ zu nehmen sind; ebenso soll Σ'_{3-3} in gleichem Sinne bezüglich x', y', z' gebraucht werden und endlich soll x', y', z' als äquivalent x', y', z' gelten, nur dass sie nicht wegen des Summationszeichens geändert werden sollen. Unter diesen Voraussetzungen können wir schreiben

$$G = \Sigma'_{3-3} \left\{ \Sigma_{3-3} \left(\frac{dx}{dx'} \frac{dx}{dx'} \right) \Sigma_{3-3} \left(\frac{dx}{dy'} \frac{dx}{dy'} \right) \Sigma_{3-3} \left(\frac{dx}{dz'} \frac{dx}{dz'} \right) \right\} \tag{435}$$

[369] Indem wir das Produkt der drei Summen entwickeln, können wir wegen des Zeichens Σ'_{3-3} alle Glieder ausschliessen, welche nicht alle drei Ausdrücke dx, dy, dz enthalten. Somit können wir schreiben

$$\begin{aligned}
 G &= \Sigma'_{3-3} \Sigma_{3+3} \left(\frac{dx}{dx'} \frac{dx}{dx'} \frac{dy}{dy'} \frac{dy}{dy'} \frac{dz}{dz'} \frac{dz}{dz'} \right) \\
 &= \Sigma_{3+3} \left\{ \frac{dx}{dx'} \frac{dy}{dy'} \frac{dz}{dz'} \Sigma'_{3-3} \left(\frac{dx}{dx'} \frac{dy}{dy'} \frac{dz}{dz'} \right) \right\} \\
 &= \Sigma_{3-3} \left(\frac{dx}{dx'} \frac{dy}{dy'} \frac{dz}{dz'} \right) \Sigma'_{3-3} \left(\frac{dx}{dx'} \frac{dy}{dy'} \frac{dz}{dz'} \right) \tag{436}
 \end{aligned}$$

oder, wenn wir setzen

$$H = \begin{vmatrix} \frac{dx}{dx'} & \frac{dx}{dy'} & \frac{dx}{dz'} \\ \frac{dy}{dx'} & \frac{dy}{dy'} & \frac{dy}{dz'} \\ \frac{dz}{dx'} & \frac{dz}{dy'} & \frac{dz}{dz'} \end{vmatrix}, \tag{437}$$

so haben wir

$$G = H^2. \quad (438)$$

Es ist zu bemerken, dass F die Summe der Quadrate der neun Unterdeterminanten darstellt, welche aus der Determinante in (437) gebildet werden können, und dass E die Summe der Quadrate der neun Glieder derselben Determinante ist.

Nun wissen wir aus der Theorie der Gleichungen, dass die Gleichung (431) im Allgemeinen durch drei verschiedene Werthe von r^2 befriedigt wird, welche wir mit r_1^2, r_2^2, r_3^2 bezeichnen können, und welche die Quadrate der Verhältnisse der Elongation für die drei Hauptachsen des Zwanges darstellen müssen, so dass E, F, G symmetrische Functionen von r_1^2, r_2^2, r_3^2 sind, nämlich

$$\left. \begin{aligned} E &= r_1^2 + r_2^2 + r_3^2, & F &= r_1^2 r_2^2 + r_2^2 r_3^2 + r_3^2 r_1^2, \\ G &= r_1^2 r_2^2 r_3^2. \end{aligned} \right\} \quad (439)$$

Daher wird es, wenn es auch möglich ist, Gleichung (431) durch trigonometrische Functionen zu lösen, einfacher sein, $\varepsilon_{\nu'}$ als eine Function von $\eta_{\nu'}$ und den Grössen E, F, G (oder H), welche wir in $\frac{dx}{dx'}, \dots, \frac{dz}{dz'}$ ausgedrückt haben, anzusehen. Da $\varepsilon_{\nu'}$ eine eindeutige Function von $\eta_{\nu'}$ und r_1^2, r_2^2, r_3^2 (bezüglich aller Aenderungen, welche der Körper erfahren kann) und eine symmetrische Function bezüglich r_1^2, r_2^2, r_3^2 ist, und da r_1^2, r_2^2, r_3^2 gemeinsam ohne Zweideutigkeit durch die Werthe von E, F und H definiert sind, so muss die Grösse $\varepsilon_{\nu'}$ eine [370] eindeutige Function von $\eta_{\nu'}, E, F$ und H sein. Die Bestimmung der Fundamentalgleichung für isotrope Körper ist sonach auf die Bestimmung dieser Function zurückgeführt, oder (wie sich aus ähnlichen Betrachtungen ergibt) auf die Bestimmung von $\psi_{\nu'}$ als Function von t, E, F und H .

Aus den Gleichungen (439) geht hervor, dass E die Summe der Quadrate der Verhältnisse der Elongationen der Hauptachsen des Zwanges darstellt, F die Summe der Quadrate der Verhältnisse der Vergrößerung der drei durch diese Achsen bestimmten Flächen und G das Quadrat des Verhältnisses der Vergrößerung des Volums. Weiter zeigt die Gleichung (432), dass E die Summe der Quadrate der Verhältnisse der Verlängerung für Linien parallel X', Y', Z' ; Gleichung (434) zeigt, dass F die Summe der Quadrate der Verhältnisse der Ausdehnung für Flächen, die den Ebenen $X'Y', Y'Z', Z'X'$ parallel sind, und Gleichung (438) zeigt wie (439), dass G das Quadrat des Verhältnisses der Volumvergrößerung darstellt. Da die Lage der Coordinatenachsen willkürlich ist, so folgt, dass die Summe

der Quadrate der Verhältnisse der Verlängerung oder Flächenvergrößerung von drei Linien oder Flächen, welche in ungezwängtem Zustande rechtwinklig zu einander stehen, im Uebrigen von der Richtung dieser Linien oder Flächen unabhängig ist. Daher sind $\frac{1}{3} E$ und $\frac{1}{3} F$ mittlere Quadrate der Verhältnisse der linearen Ausdehnung oder der Flächenvergrößerung für alle möglichen Richtungen im ungezwängten festen Körper.

Es hat nicht nur einen praktischen Vortheil, den Zwang als durch E , F und H statt durch E , F und G bestimmt anzusehen, da H einfacher als Function von $\frac{dx}{dx'} \cdots \frac{dz}{dz'}$ ausgedrückt werden kann, sondern es besteht auch noch ein gewisser theoretischer Vortheil auf der Seite von E , F und H . Wenn die Coordinatensysteme X, Y, Z und X', Y', Z' entweder identisch oder doch superponirbar sind, was stets zweckmässig anzunehmen ist, so wird die Determinante H stets einen positiven Werth für jeden Zwang haben, dessen der Körper fähig ist. Es ist aber möglich, den x, y, z als Functionen von x', y', z' solche Werthe zu geben, dass H einen negativen Werth annimmt. Wir können beispielsweise setzen

$$x = x', \quad y = y', \quad z = -z' \quad (440)$$

wodurch $H = -1$ wird, während

$$x = x', \quad y = y', \quad z = z' \quad (441)$$

$H = 1$ giebt. Sowohl (440) wie (441) geben $G = 1$. Da nun eine solche Lagenänderung der Theile eines Körpers, wie sie durch (440) dargestellt ist, nicht eintreten kann, während der Körper fest bleibt, so [371] kann eine Methode, den Zwang darzustellen, welche die Fälle (440) und (441) vermischt, unvollständig genannt werden.

Wir können alle derartige Confusion vermeiden, wenn wir E , F und H zur Darstellung des Zwanges benutzen. Wir betrachten ein Element des gezwängten Körpers, welches im Zustande (x', y', z') ein Würfel ist, dessen Seiten parallel den Achsen X', Y', Z' liegen, nennen die Seiten dx', dy', dz' , entsprechend den Achsen, denen sie parallel sind, und sehen die Enden der Seiten als positiv an, für welche die Werthe von x', y', z' die grösseren sind. Welches auch die Beschaffenheit des Parallelepipedes im Zustande x, y, z sei, welches dem Würfel dx', dy', dz' entspricht und durch die Grössen $\frac{dx}{dx'} \cdots \frac{dz}{dz'}$ bestimmt ist, so kann dasselbe doch stets durch stetige Aenderungen zu der Form eines Würfels und in die Lage gebracht werden, dass die Seiten dx', dy' den Achsen X und Y parallel und ihre positiven

Enden im Sinne der positiven Achsenrichtungen liegen, und zwar kann dies ausgeführt werden, ohne dem Volum des Parallelepipedes den Werth Null zu geben und mithin ohne das Zeichen von H zu ändern. Nun sind zwei Fälle möglich: es kann das positive Ende der Seite dz' nach der positiven oder nach der negativen Richtung der Z -Achse gewendet sein. Im ersten Falle ist H offenbar positiv, im zweiten negativ. Es wird sonach die Determinante H positiv oder negativ, — wir können sagen, wenn wir wollen, dass das Volum positiv oder negativ wird — je nachdem das Element aus dem Zustande (x, y, z) in den Zustand (x', y', z) durch stetige Aenderungen, ohne dass das Volum den Werth Null annimmt, gebracht werden kann oder nicht.

Kehren wir nun zu der Betrachtung der Hauptachsen des Zwanges und der Hauptverhältnisse der Verlängerung r_1, r_2, r_3 zurück und bezeichnen mit U_1, U_2, U_3 und U_1', U_2', U_3' die Hauptachsen des Zwanges im gezwängten resp. ungezwängten Element, so ist es offenbar, dass das Zeichen von r_1 beispielsweise von der Richtung in U_1 abhängt, welche wir als einer gegebenen Richtung in U_1' entsprechend ansehen. Entscheiden wir uns, die Achsenrichtungen so zu bestimmen, dass r_1, r_2, r_3 alle positiv sind, so wird der positive oder negative Werth von H bestimmen, ob das Achsensystem U_1, U_2, U_3 mit dem System U_1', U_2', U_3' so zur Deckung gebracht werden kann, dass die entsprechenden Achsenrichtungen zusammenfallen oder nicht. Oder wenn wir vorziehen, die Richtungen in den beiden Achsensystemen so zu bestimmen, dass diese zur Deckung gebracht werden können, so wird der positive oder negative Werth von H entscheiden, ob eine gerade oder ungerade Zahl der Grössen r_1, r_2, r_3 negativ ist. In diesem Falle können wir schreiben

$$[372] \quad r_1 r_2 r_3 = H = \begin{vmatrix} \frac{dx}{dx'} & \frac{dx}{dy'} & \frac{dx}{dz'} \\ \frac{dy}{dx'} & \frac{dy}{dy'} & \frac{dy}{dz'} \\ \frac{dz}{dx'} & \frac{dz}{dy'} & \frac{dz}{dz'} \end{vmatrix}. \quad (442)$$

Es ist zu bemerken, dass die Aenderung des Zeichens an zweien von den Grössen r_1, r_2, r_3 nur bedingt, dass dem Körper eine gewisse Rotation erteilt wird, ohne dass sein Zwangszustand eine Aenderung erfährt.

Welche Annahme wir auch betreffs der Achsen U_1, U_2, U_3 machen, so ist offenbar, dass der Zwangszustand völlig durch die

Werthe E, F und H bestimmt ist, nicht nur, wenn wir uns auf solche Zustände beschränken, die mit der Idee eines festen Körpers vereinbar sind, sondern auch wenn wir alle Werthe von $\frac{dx}{dx'}, \dots, \frac{dz}{dz'}$ für möglich erachten.

Annähernde Formeln. Für viele Zwecke lässt sich der Werth von $\epsilon_{\nu'}$ bei einem isotropen Körper mit ausreichender Genauigkeit durch die Formel darstellen

$$\epsilon_{\nu'} = i' + e' E + f' F + h' H \tag{443}$$

wo i', e', f', h' Functionen von $r_{\nu'}$ bezeichnen; ebenso der Werth von $\psi_{\nu'}$ durch die Formel

$$\psi_{\nu'} = i + e E + f F + h H \tag{444}$$

wo i, e, f, h Functionen von t sind. Wir betrachten zunächst die zweite der beiden Formeln. Da E, F und H symmetrische Functionen von r_1, r_2, r_3 sind, so müssen wir, wenn $\psi_{\nu'}$ eine Function von t, E, F, H ist, haben

$$\left. \begin{aligned} \frac{d\psi_{\nu'}}{dr_1} &= \frac{d\psi_{\nu'}}{dr_2} = \frac{d\psi_{\nu'}}{dr_3} \\ \frac{d^2\psi_{\nu'}}{dr_1^2} &= \frac{d^2\psi_{\nu'}}{dr_2^2} = \frac{d^2\psi_{\nu'}}{dr_3^2} \\ \frac{d^2\psi_{\nu'}}{dr_1 dr_2} &= \frac{d^2\psi_{\nu'}}{dr_2 dr_3} = \frac{d^2\psi_{\nu'}}{dr_3 dr_2} \end{aligned} \right\} \tag{445}$$

wenn $r_1 = r_2 = r_3$. Nun sollen i, e, f und h (als Functionen von t) so bestimmt werden, dass die Grössen

$$\psi_{\nu'}, \frac{d\psi_{\nu'}}{dr_1}, \frac{d^2\psi_{\nu'}}{dr_1^2}, \frac{d^2\psi_{\nu'}}{dr_1 dr_2}$$

ihre richtigen Werthe bei allen Temperaturen für irgend einen isotropen Zwangszustand erhalten, welcher durch irgend eine beliebige Bedingung bestimmt werden mag. Wir nehmen an, dass sie so bestimmt sind, dass die richtigen [373] Werthe von $\psi_{\nu'}$ etc. für den Fall abgeleitet werden können, wenn die Spannung im festen Körper Null wird. Bezeichnen wir den gemeinsamen Werth von r_1, r_2, r_3 , durch welchen bei einer gegebenen Temperatur die Spannung Null wird, mit r_0 , und nehmen an, dass der wahre Werth von $\psi_{\nu'}$ und ebenso der durch Gleichung (444) gegebene Werth in aufsteigenden Potenzen von

$$r_1 - r_0, r_2 - r_0, r_3 - r_0, \tag{446}$$

ausgedrückt ist, so ist ersichtlich, dass die Ausdrücke bis zur zweiten Potenz inclusive zusammenfallen werden. Das heisst, die Fehler der Werthe von $\psi_{\nu'}$ nach Gleichung (444) werden von der Grössenordnung

der dritten Potenzen der obenstehenden Differenzen sein. Die Fehler der Werthe von

$$\frac{d\psi_{v'}}{dr_1}, \quad \frac{d\psi_{v'}}{dr_2}, \quad \frac{d\psi_{v'}}{dr_3}$$

werden von der Ordnung der Quadrate dieser Differenzen sein. Da ferner

$$\frac{d\psi_{v'}}{d\frac{dx}{dx'}} = \frac{d\psi_{v'}}{dr_1} \frac{dr_1}{d\frac{dx}{dx'}} + \frac{d\psi_{v'}}{dr_2} \frac{dr_2}{d\frac{dx}{dx'}} + \frac{d\psi_{v'}}{dr_3} \frac{dr_3}{d\frac{dx}{dx'}} \quad (447)$$

unabhängig davon gilt, ob wir den wahren Werth von $\psi_{v'}$ oder den durch die Gleichung (444) gegebenen in Betracht ziehen, und da der Fehler in (444) die Werthe von

$$\frac{dr_1}{d\frac{dx}{dx'}}, \quad \frac{dr_2}{d\frac{dx}{dx'}}, \quad \frac{dr_3}{d\frac{dx}{dx'}}$$

nicht beeinflusst, welche wir als durch die Gleichungen (431), (432), (434), (437) und (438) bestimmt ansehen können, so werden die Fehler in den aus (444) abgeleiteten Werthen von X_x , von Grössenordnung der Quadrate der Differenzen (446) sein. Dasselbe gilt in Beziehung auf X_y , X_z , Y_x , etc. etc.

Es ist von Interesse, zu sehen, in welchen Beziehungen die Grössen e , f und h zu denen stehen, welche am einfachsten die elastischen Eigenschaften fester Körper darstellen. Bezeichnen wir mit V und R die Volumelasticität und die Starrheit¹⁾ (beide für constante Temperatur und unendlich kleiner Spannung bestimmt), so haben wir die Definitionen

$$V = -v \left(\frac{dp}{dv} \right)_t, \quad \text{wenn } v = r_0^3 v', \quad (448)$$

[374] wo p einen gleichförmigen Druck, dem der Körper unterworfen ist, v sein Volum und v' dasselbe im Beziehungszustande bedeutet; und

$$\left. \begin{aligned} R &= \frac{dX_{y'}}{d\frac{dx}{dy'}} = \frac{d^2\psi_{v'}}{\left(d\frac{dx}{dy'} \right)^2} \\ \text{wenn} \quad \frac{dx}{dx'} &= \frac{dy}{dy'} = \frac{dz}{dz'} = r_0, \\ \text{und} \quad \frac{dx}{dy'} &= \frac{dx}{dz'} = \frac{dy}{dz'} = \frac{dy}{dx'} = \frac{dz}{dx'} = \frac{dz}{dy'} = 0. \end{aligned} \right\} \quad (449)$$

¹⁾ Vgl. Thomson and Tait's Natural Philos. 1, 711.

Wenn nun der feste Körper einem allseitigen gleichförmigen Druck unterworfen ist, und wir die Menge desselben, welche im Beziehungszustande das Volum Eins hat, in Betracht ziehen, so haben wir

$$r_1 = r_2 = r_3 = v^{\frac{1}{3}}, \quad (450)$$

und nach (444) und (439)

$$\psi_v = i + 3e v^{\frac{2}{3}} + 3f v^{\frac{4}{3}} + h v \quad (451)$$

Daher nach Gleichung (88) indem ψ_v mit ψ äquivalent ist

$$-p = \left(\frac{d\psi}{dv}\right)_t = 2e v^{-\frac{1}{3}} + 4f v^{\frac{1}{3}} + h \quad (452)$$

$$-v \left(\frac{dp}{dv}\right)_t = -\frac{2}{3} e v^{-\frac{4}{3}} + \frac{4}{3} f v^{-\frac{2}{3}} \quad (453)$$

und nach (448)

$$V = -\frac{2}{3} \frac{e}{r_0} + \frac{4}{3} f r_0. \quad (454)$$

Um den Werth von R in Uebereinstimmung mit der Definition (449) zu erhalten, können wir annehmen, die Werthe von E , F und H nach den Gleichungen (432), (434) und (437) seien in die Gleichung (444) substituirt. Hierdurch ergibt sich für den Werth von R

$$R = 2e + 4f r_0^2. \quad (455)$$

Da weiter p in (452) für $v = r_0^3$ gleich Null werden muss, so haben wir

$$2e + 4f r_0^2 + h r_0^3 = 0. \quad (456)$$

Aus den drei letzten Gleichungen können wir e , f und h als Functionen von r_0 , V und R erhalten, nämlich

$$e = \frac{R - 3r_0 V}{4}, \quad f = \frac{R + 3r_0 V}{8r_0^2}, \quad h = -\frac{R}{r_0}. \quad (457)$$

Die Grösse r_0 ist wie R und V eine Function der Temperatur, und der Differentialcoefficient $\frac{d \log r_0}{dt}$ stellt den linearen Ausdehnungscoefficienten des ungespannten Körpers dar.

[375] Es ist nicht erforderlich, die Gleichung (443) ausführlich zu discutiren, da der Fall dem eben behandelten vollkommen analog ist. (Es muss erinnert werden, dass r_v in der Discussion von (443) überall die Stelle der Temperatur in der Discussion von (444) einnimmt.) Bezeichnen wir mit R' und V' die Volumelasticität und Starrheit für constante Entropie (d. h. ohne Wärme-

durchgang) und für Zustände unendlich kleiner Spannung, so haben wir die Gleichungen

$$V' = -\frac{2e'}{3r_0} + \frac{4}{3}f' r_0, \quad (458)$$

$$R' = 2e' + 4f' r_0^2, \quad (459)$$

$$2e' + 4f' r_0^2 + h' r_0 = 0. \quad (460)$$

Woraus

$$e' = \frac{R' - 3r_0 V'}{4}, \quad f' = \frac{R' + 3r_0 V'}{8r_0^2}, \quad h' = -\frac{R'}{r_0}. \quad (461)$$

In diesen Gleichungen sind r_0 , R' und V' als Functionen der Grösse $r_{v'}$ anzusehen.

Wünschen wir von einem Beziehungszustande zu einem anderen (gleichfalls isotropen) überzugehen, so sind die erforderlichen Abänderungen an der Fundamentalgleichung leicht ausgeführt. Ist a die Länge einer beliebigen Linie im zweiten Beziehungszustande, dividirt durch die Länge derselben Linie im ersten, so ist offenbar, dass beim Uebergang vom ersten Beziehungszustande zum zweiten die Werthe der Grössen $\varepsilon_{v'}$, $r_{v'}$, $\psi_{v'}$, H durch a^3 dividirt werden, der von E durch a^2 und der von F durch a^4 . Bei der Aenderung des Beziehungszustandes müssen wir also in der Fundamentalgleichung von der Gestalt (444) $a^3 \psi_{v'}$, $a^2 E$, $a^4 F$, $a^3 H$ für $\psi_{v'}$, E , F und H substituiren. In die Fundamentalgleichung von der Gestalt (443) müssen wir analoge Substitutionen machen und $r_{v'}$ durch $a^3 r_{v'}$ ersetzen. (Es ist zu erinnern, dass i' , e' , f' und h' Functionen von $r_{v'}$ darstellen, und dass nur, wenn ihre Werthe als Functionen von $r_{v'}$ substituirt werden, die Gleichung (443) eine Fundamentalgleichung wird.)

Feste Körper, welche Flüssigkeiten absorbiren.

Es giebt gewisse Körper, welche bezüglich einiger ihrer Bestandtheile fest sind, während sie andere Bestandtheile besitzen, welche flüssig sind. In der folgenden Discussion werden wir annehmen, dass sowohl die feste wie die flüssige Beschaffenheit vollkommen ist, insofern Eigenschaften in Betracht kommen, welche die Gleichgewichtsbedingungen beeinflussen können, — d. h. wir werden annehmen, dass die feste Materie des Körpers gänzlich frei von Plasticität ist, und dass keine passiven Widerstände der Bewegung des flüssigen [376] Bestandtheils hinderlich sind, ausgenommen solche, welche gleichzeitig mit der Geschwindigkeit der Bewegung Null werden;

wobei wir es der Feststellung durch den Versuch überlassen, wie weit und in welchen Fällen diese Voraussetzungen erfüllt sind.

Offenbar wird die Gleichung (356) bezüglich eines solchen Körpers Geltung haben, wenn die Mengen der flüssigen Bestandtheile in einem gegebenen Element des festen Körpers constant bleiben. Es seien $\Gamma_a', \Gamma_b',$ etc. die Mengen der verschiedenen flüssigen Bestandtheile in einem Element des Körpers, dividirt durch das Volum dieses Elements im Beziehungszustande, oder mit anderen Worten $\Gamma_a', \Gamma_b',$ etc. seien die Dichten, welche die verschiedenen Bestandtheile haben würden, wenn der Körper ohne Aenderung der in jedem Element enthaltenen Materie in den Beziehungszustand gebracht wird. Wir können dann sagen, dass die Gleichung (356) gelten wird, wenn $\Gamma_a', \Gamma_b',$ etc. constant sind. Der vollständige Werth des Differential's von $\varepsilon_{v'}$ wird daher durch eine Gleichung von folgender Gestalt gegeben sein

$$d\varepsilon_{v'} = t d\eta_{v'} + \Sigma \Sigma' \left(X_{x'} d \frac{dx}{dx'} \right) + L_a d\Gamma_a' + L_b d\Gamma_b' + \text{etc.} \quad (462)$$

Wenn nun der Körper sich in einem Zustande hydrostatischer Spannung befindet, so reducirt sich das Glied, welches die Summenzeichen enthält, auf $-p dv_{v'}$ (wo $v_{v'}$ wie an anderen Stellen das Volum des Elements, dividirt durch dessen Volum im Beziehungszustande ist). Denn es ist in diesem Falle

$$\begin{aligned} X_{x'} &= -p \left(\frac{dy}{dy'} \frac{dz}{dz'} - \frac{dz}{dy'} \frac{dy}{dz'} \right) & (463) \\ \Sigma \Sigma' \left(X_{x'} d \frac{dx}{dx'} \right) &= -p \Sigma \Sigma' \left\{ \left(\frac{dy}{dy'} \frac{dz}{dz'} - \frac{dz}{dy'} \frac{dy}{dz'} \right) d \frac{dx}{dx'} \right\} \\ &= -p d \begin{vmatrix} \frac{dx}{dx'} & \frac{dx}{dy'} & \frac{dx}{dz'} \\ \frac{dy}{dx'} & \frac{dy}{dy'} & \frac{dy}{dz'} \\ \frac{dz}{dx'} & \frac{dz}{dy'} & \frac{dz}{dz'} \end{vmatrix} \\ &= -p dv_{v'}. & (464) \end{aligned}$$

Wir haben demnach für einen Zustand hydrostatischer Spannung

$$d\varepsilon_{v'} = t d\eta_{v'} - p dv_{v'} + L_a d\Gamma_a' + L_b d\Gamma_b' + \text{etc.} \quad (465)$$

und nach Multiplication mit dem Volum des Elements im Beziehungszustande, welches wir als constant ansehen können,

$$d\varepsilon = t d\eta - p dv + L_a dm_a + L_b dm_b + \text{etc.}, \quad (466)$$

[377] wo ε , η , v , m_a , m_b etc. die Energie, die Entropie, das Volum des Elements und m_a , m_b etc. die Mengen seiner flüssigen Bestandtheile bezeichnen. Es ist offenbar, dass diese Gleichung auch gelten wird, wenn die Zeichen auf einen homogenen Körper von endlicher Grösse bezogen werden. Die einzige Einschränkung bezüglich der Variationen ist, dass das Element oder der Körper, auf welchen sich die Zeichen beziehen, stets dieselbe feste Materie enthalten muss. Der geänderte Zustand mag der eines hydrostatischer Spannung oder ein anderer sein.

Ist aber der Körper in einem Zustande hydrostatischer Spannung und die feste Materie wird als unveränderlich angesehen, so haben wir nach Gleichung (12)

$$d\varepsilon = t d\eta - p dv + \mu_a dm_a + \mu_b dm_b + \text{etc.} \quad (467)$$

Es soll erinnert werden, dass die citirte Gleichung in einer Discussion vorkommt, welche sich nur auf Körper mit hydrostatischer Spannung bezieht, so dass sowohl der veränderte, wie der ursprüngliche Zustand als der einer hydrostatischer Spannung angesehen worden ist. Indessen zeigt ein Vergleich der beiden letzten Gleichungen, dass die letztere auch ohne eine derartige Einschränkung Geltung behalten wird, und ausserdem, dass die Grössen L_a , L_b etc. für Zustände hydrostatischer Spannung mit den Potentialen μ_a , μ_b etc. identisch werden.

Nachdem wir bisher den Ausdruck Potential nur in Bezug auf Körper mit hydrostatischem Zwang gebraucht haben, können wir ihn, wenn wir wollen, auf andere Körper anwenden. Wir können daher die Grössen L_a , L_b etc. die Potentiale der verschiedenen Flüssigkeiten in dem betrachteten Körper nennen, ob der Zustand desselben eine hydrostatische Spannung ist, oder nicht, da dieser Gebrauch des Ausdrucks nur eine Erweiterung seiner früheren Definition bedingt. Es wird auch bequem sein, unser gewöhnliches Symbol für das Potential zur Bezeichnung dieser Grössen zu benutzen. Die Gleichung (462) erscheint dann folgendermassen:

$$d\varepsilon_{\nu'} = t d\eta_{\nu'} + \Sigma \Sigma' \left(X_{x'} d\frac{dx}{dx'} \right) + \mu_a dI_a' + \mu_b dI_b' + \text{etc.} \quad (468)$$

Diese Gleichung gilt für feste Körper mit flüssigen Bestandtheilen ohne Einschränkung bezüglich des ursprünglichen Zustandes und seiner Aenderungen, nur dass die feste Substanz, auf welche sich die Symbole beziehen, dieselbe bleiben muss.

Rücksichtlich der Gleichgewichtsbedingungen für einen derartigen Körper ist es zunächst offenbar, dass wenn wir I_a' , I_b' , etc. constant setzen, wir aus dem allgemeinen Kriterium des Gleichgewichts

alle Bedingungen erhalten werden, welche für gewöhnliche feste Körper abgeleitet worden sind, und welche durch die Formeln (364), (374), (380), (382) bis (384) dargestellt werden. Die Grössen I'_a, I'_b , etc. in den beiden letzten Formeln schliessen natürlich [378] sowohl die ein, welche soeben durch I'_a, I'_b , etc. bezeichnet worden waren, und welche sich auf die flüssigen Bestandtheile des Körpers beziehen, wie auch die entsprechenden Grössen bezüglich seiner festen Bestandtheile. Wenn wir dagegen annehmen, dass die feste Substanz des Körpers keine Aenderung der Menge und Lage erfährt, so wird leicht ersichtlich, dass die Potentiale der Stoffe, welche die flüssigen Bestandtheile des festen Körpers bilden, dieselben Bedingungen im festen Körper und in den mit ihm in Berührung stehenden Flüssigkeiten erfüllen müssen, wie in dem Falle vollkommen flüssiger Massen. Vgl. Gleichungen (22).

Die obigen Bedingungen müssen indessen etwas abgeändert werden, um sie für das Gleichgewicht ausreichend zu machen. Es ist ersichtlich, dass wenn der feste Körper an seiner Oberfläche aufgelöst wird, die freiwerdenden flüssigen Bestandtheile ebenso von der festen wie von der flüssigen Masse absorbirt werden können und ebenso können, wenn die Menge des festen Körpers vermehrt wird, die flüssigen Bestandtheile des neuen Antheils aus der vorhandenen festen Masse genommen werden. Wenn daher die festen Bestandtheile des festen Körpers wirkliche Bestandtheile der flüssigen Masse sind gleichgültig ob der Fall mit den flüssigen Bestandtheilen der festen Masse derselbe ist, oder nicht), so muss eine Gleichung von der Gestalt (383) erfüllt sein, in welcher die auf der rechten Seite der Gleichung implicite vorhandenen Potentiale μ_a, μ_b , etc. aus dem festen Körper bestimmt sind. Auch wenn die festen Bestandtheile des festen Körpers alle mögliche, wenn auch nicht wirkliche Bestandtheile der flüssigen Masse sind, muss eine Bedingung von der Gestalt (384) erfüllt sein, wobei die Werthe der Potentiale auf der rechten Seite der Gleichung wie im vorigen Falle zu bestimmen sind.

Die Grössen

$$t, X_x, \dots Z_z, \mu_a, \mu_b, \text{ etc.} \quad (469)$$

werden, da sie Differentialcoefficienten von $\epsilon_{v'}$ nach den Veränderlichen

$$\eta_{v'}, \frac{dx}{dx'}, \dots \frac{dz}{dz'}, I'_a, I'_b, \text{ etc.} \quad (470)$$

sind, natürlich die nothwendigen Beziehungen erfüllen:

$$\frac{dt}{d\frac{dx}{dx'}} = \frac{dX_x}{dr_{v'}}, \text{ etc.} \quad (471)$$

Dies Ergebniss kann folgendermassen verallgemeinert werden. Nicht nur ist die rechte Seite der Gleichung (468) ein vollständiges Differential in der vorliegenden Gestalt, sondern wird es auch bleiben, wenn wir das Differentiationszeichen d von einem Factor eines beliebigen Gliedes auf den anderen übertragen (wobei angenommen wird, dass die durch das Zeichen $\Sigma\Sigma'$ angedeutete Summe in neun Glieder entwickelt worden ist) und gleichzeitig das Vorzeichen des Gliedes aus $+$ in $-$ verwandeln. Denn [379] die Substitution z. B. von $-\eta_{\nu'} dt$ für $t d\eta_{\nu'}$ ist äquivalent der Subtraction des vollständigen Differentials $d(t\eta_{\nu'})$. Wenn wir daher die Grössen in (469) und (470), welche in je demselben Glied der Gleichung (468) vorkommen, je paarweise nehmen, so können wir als unabhängig Veränderliche jede der beiden Grössen jedes Paares ansehen, und der Differentialcoefficient der anderen Grösse jedes Paares nach der unabhängig Veränderlichen eines anderen Paares wird gleich dem Differentialcoefficienten der anderen Grösse des zweiten Paares nach der unabhängig Veränderlichen des ersten Paares sein, und zwar positiv genommen, wenn die unabhängig Veränderlichen beider Paare beide in der Gleichung (468) das Zeichen d tragen, oder beide nicht; andernfalls tritt das negative Zeichen ein. So ist

$$\left(\frac{dX_{x'}}{dI_{a'}}\right)_{\frac{dx}{dx'}} = \left(\frac{d\mu_a}{d\frac{dx}{dx'}}\right)_{\Gamma_{a'}}, \quad \left(\frac{dX_{x'}}{d\mu_a}\right)_{\frac{dx}{dx'}} = -\left(\frac{d\Gamma_{a'}}{d\frac{dx}{dx'}}\right)_{\mu_a}, \quad (472)$$

$$\left(\frac{d\frac{dx}{dx'}}{d\mu_a}\right)_{X_{x'}} = \left(\frac{d\Gamma_{a'}}{dX_{x'}}\right)_{\mu_a}, \quad \left(\frac{d\frac{dx}{dx'}}{dI_{a'}}\right)_{X_{x'}} = -\left(\frac{d\mu_a}{dX_{x'}}\right)_{\Gamma_{a'}}, \quad (473)$$

worin ausser den beigeschriebenen Grössen noch die folgenden als constant anzusehen sind: t oder $\eta_{\nu'}$, $X_{y'}$ oder $\frac{dx}{dy'}$, ... $Z_{z'}$ oder $\frac{dx}{dz'}$, μ_b oder $\Gamma_{b'}$, etc.

Es ist zu bemerken, dass bei constanter Temperatur die Bedingungen $\mu_a = \text{const.}$, $\mu_b = \text{const.}$ die physikalische Bedingung eines festen Körpers in Berührung mit einer Flüssigkeit darstellen, deren Phase sich nicht ändert, und welche die Componenten enthält, auf die sich die Potentiale beziehen. Ebenso dass, wenn $\Gamma_{a'}$, $\Gamma_{b'}$, etc. constant sind, die vom Körper bei einer unendlich kleinen Zustandsänderung absorbirte Wärmemenge, pro Volumeinheit im Beziehungszustande gemessen, durch $t d\eta_{\nu'}$ dargestellt ist. Bezeichnen wir diese Grösse mit $dQ_{\nu'}$, und benutzen das Suffix q um die Bedingung zu bezeichnen, dass keine Wärme aus- oder eintritt, so können wir schreiben

$$\left(\frac{d \log t}{d \frac{dx}{dx'}}\right)_Q = \left(\frac{dX_x}{dQ_{v'}}\right)_{\frac{dx}{dx'}}, \quad \left(\frac{d \log t}{dX_x'}\right)_Q = -\left(\frac{d \frac{dx}{dx'}}{dQ_{v'}}\right)_{X_x}, \quad (474)$$

$$\left(\frac{dQ_{v'}}{dX_x'}\right)_t = \left(\frac{d \frac{dx}{dx'}}{d \log t}\right)_{X_x}, \quad \left(\frac{dQ_{v'}}{d \frac{dx}{dx'}}\right)_t = -\left(\frac{dX_x}{d \log t}\right)_{\frac{dx}{dx'}}, \quad (475)$$

wo Γ_a' , Γ_b' , etc. in allen den Gleichungen und $X_{v'}$ oder $\frac{dx}{dy'}$, ... Z_x oder $\frac{dz}{dz'}$, in jeder der Gleichungen als constant angesehen werden muss.

[380] **Einfluss von Unstetigkeitsflächen auf das Gleichgewicht heterogener Massen. Theorie der Capillarität.**

Wir haben bisher bei der Behandlung in Berührung stehender heterogener Massen vorausgesetzt, dass sie als durch mathematische Flächen von einander getrennt angesehen werden können, indem jede Masse durch die Nachbarschaft der anderen keinen Einfluss erfährt und bis unmittelbar an die Trennungsfläche sowohl in Bezug auf die Dichte jedes Bestandtheils, wie auch auf die Dichte der Energie und Entropie vollkommen homogen ist. Dass derartige nicht streng der Fall ist, geht aus der Ueberlegung hervor, dass wenn es sich so bezüglich der Dichte der Bestandtheile verhielte, es sich nicht so bezüglich der Dichte der Energie und Entropie verhalten kann, da die Sphäre der molekularen Wirkung nicht unendlich klein ist. Doch wissen wir aus der Erfahrung, dass nur innerhalb sehr kleiner Entfernung von einer solchen Fläche die Massen merklich durch ihre Nachbarschaft beeinflusst werden — eine natürliche Folge der ausserordentlichen Kleinheit der Sphäre molekularer Wirkung, — und diese Thatsache ermöglicht ein einfaches Verfahren, auf die Aenderungen der Dichten der Bestandtheile und der Energie und Entropie Rücksicht zu nehmen, welche in der Nachbarschaft von Unstetigkeitsflächen auftreten. Wir können der Kürze halber diesen Ausdruck benutzen, ohne behaupten zu wollen, dass die Unstetigkeit eine absolute ist, und dass der Ausdruck irgend eine Fläche mit mathematischer Genauigkeit bezeichnet. Er soll benutzt werden, um die nicht homogene Schicht zu bezeichnen, welche homogene, oder nahezu homogene Massen scheidet.

Wir betrachten eine derartige Unstetigkeitsfläche in einer flüssigen Masse, welche im Gleichgewicht und vom Einfluss der Schwere befreit ist. Für die genaue Messung der vorkommenden Grössen wird

die Beziehung auf eine geometrische Fläche zweckmässig sein, welche annähernd mit der Unstetigkeitsfläche zusammenfallen, aber eine genau bestimmte Lage haben soll. Zu diesem Ende wählen wir einen Punkt in oder sehr nahe der physikalischen Unstetigkeitsfläche und denken uns eine geometrische Fläche durch diesen und alle anderen Punkte gelegt, welche bezüglich der angrenzenden Materie ähnlich liegen. Diese geometrische Fläche soll die Theilungsfläche genannt und mit S bezeichnet werden. Es ist zu bemerken, dass die Lage dieser Fläche bisher einigermassen willkürlich ist, dass aber die Richtung ihrer Normalen bereits überall bestimmt ist, da offenbar alle Flächen, welche in der angegebenen Weise gebildet werden können, einander parallel sind. Wir denken uns ausserdem eine geschlossene Fläche, welche die Fläche S durchschneidet und beiderseits einen Theil der homogenen Masse einschliesst. Wir wollen die [381] Gestalt dieser geschlossenen Fläche insofern einschränken, als wir annehmen, dass an beiden Seiten von S , so weit ein Mangel an vollkommener Homogenität in den flüssigen Massen vorhanden ist, die geschlossene Fläche als durch die Bewegung einer Normalen zu S entstanden gedacht werden kann. Der Theil von S , welcher von der geschlossenen Fläche eingeschlossen ist, soll \mathfrak{s} genannt werden, und die Flächengrösse dieses Theiles s . Ferner soll die in der geschlossenen Fläche enthaltene Masse durch zwei Flächen, je eine an jeder Seite von S , sehr nahe derselben aber doch in solcher Entfernung, dass sie ausserhalb des Gebietes der Unstetigkeit liegen, getheilt sein. Wir nennen den Theil, welcher die Fläche \mathfrak{s} (mit der physischen Unstetigkeitsfläche) enthält, M_1 und die homogenen Theile M' und M'' , und unterscheiden durch $\varepsilon, \varepsilon', \varepsilon'', \eta, \eta', \eta'', m_1, m_1', m_1'', m_2, m_2', m_2'',$ etc. die Energieen und Entropieen dieser Theile sowie die Mengen der verschiedenen Bestandtheile, welche sie enthalten.

Es ist indessen nothwendig, genauer zu definiren, was in Fällen wie der gegenwärtige unter der Energie von Massen, welche von anderen Massen nur durch gedachte Flächen getrennt sind, zu verstehen ist. Ein Theil der Gesamtenergie, welche der Materie in der Nachbarschaft der Trennungsfläche zukommt, bezieht sich auf Paare von Theilchen, welche sich an verschiedenen Seiten der Fläche befinden und eine derartige Energie ist der Natur der Sache nach nicht an sich auf eine der Massen zu beziehen. Um aber die Nothwendigkeit zu vermeiden, besondere Rücksicht auf derartige Energie zu nehmen, wird es oft bequem sein, sie in die Energie einzuschliessen, welche wir auf besondere Massen beziehen. Wenn kein Sprung in der Homogenität an solchen Flächen vorhanden ist, so ist es natür-

lich, die Energie als mit gleichförmiger Dichte vertheilt zu behandeln. Dies ist wesentlich bei dem Anfangszustande des Gebildes der Fall, welches wir betrachten, da dasselbe durch Flächen getheilt worden ist, die im Allgemeinen durch homogene Massen gehen. Die einzige Ausnahme — die der Fläche, welche die nichthomogene Schicht rechtwinklig schneidet (abgesehen von der Betrachtung, dass wir ohne wesentliche Einbusse an Allgemeinheit den Antheil der Fläche innerhalb der Schicht als sehr klein im Verhältniss zu den anderen Flächen betrachten können) ist mehr scheinbar als wirklich, da senkrecht zur Fläche keine Aenderung im Zustande der Materie vorhanden ist. Es wird aber bei den zu betrachtenden Aenderungen im Zustande des Gebildes nicht bequem sein, uns auf solche zu beschränken, welche keine Unstetigkeit in den Flächen hervorrufen, welche die Massen M , M' , M'' begrenzen; wir müssen demgemäss bestimmen, wie wir die Energien der Massen im Falle unendlich kleiner Unstetigkeiten bestimmen wollen, wenn solche auftreten. Nun kann die Energie jeder Masse am leichtesten unter Vernachlässigung der Unstetigkeit bestimmt werden, d. h. wir berechnen die Energie unter der Voraussetzung, dass [382] ausserhalb der Grenzfläche die Phase identisch mit der innerhalb der Fläche ist. Dies wird offenbar statthaft sein, wenn es keinen Einfluss auf die Gesamtmenge der Energie hat. Um zu zeigen, dass sie diese nicht beeinflusst, haben wir nur zu bemerken, dass, wenn die Energie der Masse auf einer Seite einer Fläche, wo eine unendlich kleine Unstetigkeit der Phase vorhanden ist, sich nach dieser Regel grösser ergäbe, als nach einer anderen (passenden) Regel, die nach der ersten Regel bestimmte Energie der Masse auf der anderen Seite der Fläche um denselben Betrag kleiner sein müsste, als wenn sie nach der anderen Regel bestimmt würde, da die Unstetigkeit bezüglich der der zweiten Masse gleich aber entgegengesetzt der Unstetigkeit bezüglich der ersten ist.

Wenn die Entropie der Masse, welche einen der betrachteten Räume einnimmt, der Natur der Sache nach ohne Bezug auf die umgebenden Massen keinen bestimmten Werth hat, so können wir ein ähnliches Verfahren für die Berechnung der Entropie anwenden.

Dies vorausgesetzt, kehren wir zur Betrachtung des Gleichgewichts der drei Massen M , M' , und M'' zurück. Wir nehmen an, dass keine Einschränkung der möglichen Aenderungen des Gebildes infolge einer unvollkommenen Beweglichkeit der Bestandtheile, mittelst deren wir die Zusammensetzung der Masse ausdrücken, besteht, und

dass diese Bestandtheile unabhängig sind, d. h. dass keiner derselben aus den anderen gebildet werden kann.

Bezüglich der Masse M , welche die Unstetigkeitsfläche einschliesst, ist zum inneren Gleichgewicht erforderlich, dass wenn ihre Grenzen als constant angesehen werden, und wenn wir nur umkehrbare Aenderungen (d. h. solche, von denen das Gegentheil gleichfalls möglich ist) betrachten, die Variation der Energie gleichzeitig mit den Variationen der Entropie und der Mengen ihrer verschiedenen Bestandtheile Null wird. Die Aenderungen innerhalb der Masse werden keinen Einfluss auf die Energie und Entropie der umgebenden Massen haben (wenn diese Grössen nach dem oben angenommenen Grundsatz berechnet werden), und sie kann deshalb wie ein isolirtes Gebilde behandelt werden. Unter der Voraussetzung fester Grenzen der Masse M und für umkehrbare Variationen können wir daher schreiben

$$\delta\varepsilon = A_0 \delta\eta + A_1 \delta m_1 + A_2 \delta m_2 + \text{etc.}, \quad (476)$$

wo A_0, A_1, A_2 , etc. Grössen sind, die durch den ursprünglichen (nicht variirten) Zustand des Gebildes bestimmt sind. Es ist augenscheinlich, dass A_0 die Temperatur der schichtförmigen Masse, auf welche sich die Gleichung bezieht, oder die Temperatur der Unstetigkeitsfläche ist. Durch den Vergleich dieser Gleichung mit (12) ergibt sich, dass die Definition von A_1, A_2 , etc. vollkommen analog der der Potentiale in homogenen [383] Massen ist, obwohl die Masse, auf die sich die erstgenannten Grössen beziehen, nicht homogen ist, während in unserer früheren Definition der Potentiale nur homogene Massen in Betracht gezogen waren. In einer naturgemässen Erweiterung des Begriffs Potential können wir die Grössen A_1, A_2 , etc. die Potentiale der Unstetigkeitsfläche nennen. Diese Bezeichnung wird durch die später zu Tage tretende Thatsache gerechtfertigt werden, dass der Werth dieser Grössen unabhängig von der Dicke der Schicht (M) ist, auf welche sie sich beziehen. Wenden wir unsere üblichen Zeichen für Temperaturen und Potentiale an, so können wir schreiben

$$\delta\varepsilon = t \delta\eta + \mu_1 \delta m_1 + \mu_2 \delta m_2 + \text{etc.} \quad (477)$$

Setzen wir \geq für $=$ in diese Gleichung, so wird die Formel für alle Variationen gelten, ob sie umkehrbar sind, oder nicht¹⁾, denn

1) Um den Unterschied zwischen umkehrbaren und nicht umkehrbaren Aenderungen zu veranschaulichen, denken wir uns zwei gänzlich verschiedene Stoffe in einer mathematischen Fläche sich berührend, ohne sich im geringsten zu vermischen. Ebenso können wir annehmen, dass sie sich in einer dünnen Schicht an der Berühr-

wenn die Variation der Energie einen Werth hätte, der kleiner ist, als die rechte Seite der Gleichung, so müsste eine Variation im Zustande von M möglich sein, bei welcher die Energie ohne Aenderung der Entropie oder der Menge ihrer verschiedenen Bestandtheile vermindert wird.

Es ist übrigens wichtig zu bemerken, dass während für gegebene Werthe von $\delta\eta$, δm_1 , δm_2 , etc., mögliche Variationen der Natur und des Zustandes von M vorhanden sein können, für welche der Werth von $\delta\varepsilon$ grösser ist, als die rechte Seite von (477), jedenfalls mögliche Variationen vorhanden sein müssen, für welche der Werth von $\delta\varepsilon$ der rechten Seite gleich ist.

[384] Es wird bequem sein, eine Bezeichnungsweise zu besitzen, welche uns dies durch eine Gleichung auszudrücken gestattet. Sei $\delta\varepsilon$ der kleinste Werth (d. h. der nächste an $-\infty$) von $\delta\varepsilon$, welcher mit den gegebenen Werthen der anderen Variationen verträglich ist, so ist

$$\delta\varepsilon = t \delta\eta + \mu_1 \delta m_1 + \mu_2 \delta m_2 + \text{etc.} \quad (478)$$

Zum inneren Gleichgewicht der ganzen, aus den Theilen M , M' und M'' bestehenden Masse ist es nothwendig, dass

$$\delta\varepsilon + \delta\varepsilon' + \delta\varepsilon'' \geq 0 \quad (479)$$

für alle Variationen, welche die einschliessende Fläche, oder die gesammte Entropie, oder die Gesammtmenge eines der verschiedenen Bestandtheile nicht beeinflussen. Betrachten wir auch die Trennungs-

ungsfläche vermisch befinden, und alsdann ist die Menge des Gemisches einer Variation sowohl durch Zu- wie durch Abnahme fähig. Wenn sie aber völlig ungemischt sind, so kann die Menge des Gemisches wohl zu-, nicht aber abnehmen, und alsdann ist es mit dem Gleichgewicht vereinbar, dass der Werth von $\delta\varepsilon$ (für eine Variation des Gebildes, bei welcher die Stoffe sich zu vermischen beginnen) grösser ist, als die rechte Seite von (477). Es ist nicht nothwendig, zu bestimmen, ob genau solche Fälle vorkommen; es wäre aber nicht sachgemäss, das mögliche Vorkommen von Fällen zu übersehen, bei welchen Variationen möglich sind, während die umgekehrten Variationen es nicht sind.

Es ist zu bemerken, dass der Sinn, in welchem der Ausdruck umkehrbar hier gebraucht ist, vollständig verschieden von dem ist, in welchem er häufig in thermodynamischen Abhandlungen benutzt wird, wo ein Vorgang, durch welchen ein Gebilde aus dem Zustande A in den Zustand B gebracht wird, umkehrbar genannt wird, um anzugeben, dass das Gebilde auch aus dem Zustande B in den Zustand A durch dieselbe Reihe von Zwischenstufen in umgekehrter Ordnung mittelst äusserer Agentien von entgegengesetztem Charakter gebracht werden kann. Die Variation eines Gebildes aus dem Zustande A in den Zustand B (welcher als unendlich wenig von dem ersten verschieden angenommen wird) ist hier umkehrbar genannt, wenn das System in einen anderen Zustand B' gebracht werden kann, welcher in demselben Verhältniss zum Zustande A steht, in welchem A zu B steht.

flächen von M , M' , M'' als unyeränderlich, so erhalten wir mittelst der Gleichungen (478) und (12) die nachstehende nothwendige Bedingungsgleichung

$$\begin{aligned} & t \delta\eta + \mu_1 \delta m_1 + \mu_2 \delta m_2 + \text{etc.} \\ & + t' \delta\eta' + \mu_1' \delta m_1' + \mu_2' \delta m_2' + \text{etc.} \\ & + t'' \delta\eta'' + \mu_1'' \delta m_1'' + \mu_2'' \delta m_2'' + \text{etc.} \geq 0 \end{aligned} \quad (480)$$

wobei die Variationen den Bedingungsgleichungen

$$\begin{aligned} \delta\eta + \delta\eta' + \delta\eta'' &= 0 \\ \delta m_1 + \delta m_1' + \delta m_1'' &= 0, \\ \delta m_2 + \delta m_2' + \delta m_2'' &= 0, \\ \text{etc.} & \end{aligned} \quad (481)$$

genügen müssen. Auch kann der Fall eintreten, dass einige von den Grössen $\delta m_1'$, $\delta m_1''$, $\delta m_2'$, $\delta m_2''$, etc. keine negativen Werthe annehmen, sondern höchstens Null werden können. Dies wird eintreten, wenn die Stoffe, auf welche diese Grössen sich beziehen, nicht wirkliche oder mögliche Bestandtheile von M' oder M'' sind (vgl. S. 77). Um der obigen Bedingung zu genügen, ist es nothwendig und ausreichend, dass

$$t = t' = t'', \quad (482)$$

$$\mu_1' \delta m_1' \geq \mu_1 \delta m_1', \quad \mu_2' \delta m_2' \geq \mu_2 \delta m_2', \quad \text{etc.}, \quad (483)$$

$$\mu_1'' \delta m_1'' \geq \mu_1 \delta m_1'', \quad \mu_2'' \delta m_2'' \geq \mu_2 \delta m_2'', \quad \text{etc.} \quad (484)$$

Es ist zu bemerken, dass wir z. B. $\mu_1 = \mu_1' = \mu_2'$ haben, wenn der Stoff, auf den sich μ_1 bezieht, ein wirklicher Bestandtheil jeder der homogenen Massen ist. Ist er nur ein wirklicher Bestandtheil der ersten dieser Massen, so ist $\mu_1 = \mu_1'$. Ist er ferner ein möglicher Bestandtheil der zweiten homogenen Masse, so ist $\mu_1 \geq \mu_1''$. Kommt dieser Stoff aber nur in der Unstetigkeitsfläche [385] vor, so ist der Werth des Potentials nicht durch eine Gleichung bestimmt, er kann aber nicht grösser sein, als das Potential desselben Stoffes in einer der homogenen Massen, in welcher er ein möglicher Bestandtheil sein kann.

Es ergibt sich daher, dass die besonderen Bedingungen des Gleichgewichts betreffs der Temperatur und der Potentiale, welche wir früher unter Vernachlässigung des Einflusses der Unstetigkeitsflächen erhalten hatten (S. 78—80, 88), nicht durch den Einfluss derartiger Unstetigkeiten in ihrer Anwendung auf die homogenen Theile des Gebildes unhaltbar gemacht werden, welche wie M' und M'' durch gedachte Flächen, die im Gebiet der Homogenität liegen, beschränkt sind — eine Bedingung, welche durch Flächen, die der Un-

stetigkeitsfläche sehr nahe liegen, erfüllt werden kann. Es ergibt sich ferner, dass ähnliche Bedingungen auf nicht homogene Schichten wie M-Anwendung finden, welche homogene Massen trennen. Die Eigenschaften solcher Schichten, welche natürlich von denen homogener Massen verschieden sind, beanspruchen weiter unsere Aufmerksamkeit.

Das Volum, welches von der Masse M eingenommen wird, ist durch die Fläche s in zwei Theile getheilt, welche wir v''' und v'''' nennen wollen, wobei v''' zunächst zu M' , und v'''' zu M'' liegt. Diese Volume denken wir uns mit Massen erfüllt, welche überall dieselbe Temperatur, denselben Druck und dieselben Potentiale, sowie dieselben Dichten der Energie, der Entropie und der verschiedenen Bestandtheile haben, wie die Massen M' resp. M'' . Nach Gleichung (12) haben wir alsdann, wenn wir die Volume als constant ansehen

$$\delta \varepsilon''' = t' \delta \eta''' + \mu_1' \delta m_1''' + \mu_2' \delta m_2''' + \text{etc.} \quad (485)$$

$$\delta \varepsilon'''' = t'' \delta \eta'''' + \mu_1'' \delta m_1'''' + \mu_2'' \delta m_2'''' + \text{etc.}, \quad (486)$$

woraus nach (482) bis (484) für umkehrbare Variationen folgt

$$\delta \varepsilon''' = t \delta \eta''' + \mu_1 \delta m_1''' + \mu_2 \delta m_2''' + \text{etc.} \quad (487)$$

$$\delta \varepsilon'''' = t \delta \eta'''' + \mu_1 \delta m_1'''' + \mu_2 \delta m_2'''' + \text{etc.} \quad (488)$$

Aus diesen Gleichungen und (477) haben wir für umkehrbare Variationen

$$\delta (\varepsilon - \varepsilon''' - \varepsilon''') = t \delta (\eta - \eta''' - \eta''') \\ + \mu_1 \delta (m_1 - m_1''' - m_1''') + m_2 \delta (m_2 - m_2''' - m_2''') + \text{etc.} \quad (489)$$

Oder, wenn wir setzen¹⁾

$$\varepsilon^s = \varepsilon - \varepsilon''' - \varepsilon'''; \quad \eta^s = \eta - \eta''' - \eta'''; \quad (490)$$

$$m_1^s = m_1 - m_1''' - m_1'''; \quad m_2^s = m_2 - m_2''' - m_2'''; \quad \text{etc.} \quad (491)$$

[386] so können wir schreiben

$$\delta \varepsilon^s = t \delta \eta^s + \mu_1 \delta m_1^s + \mu_2 \delta m_2^s + \text{etc.} \quad (492)$$

Dies gilt für umkehrbare Variationen, wenn die betrachteten Flächen fest sind. Es ist zu bemerken, dass ε^s den Ueberschuss der Energie bedeutet, welchen die wirkliche Masse, die den ganzen betrachteten Raum erfüllt, über die Energie besitzt, welche sie haben würde, wenn auf jeder Seite der Fläche S die Energie dieselbe gleichförmige Dichte bis genau zu dieser Fläche besässe, welche in einer merklichen Entfernung von derselben stattfindet; und dass η^s , m_1^s , m_2^s etc. ähnliche

1) Es wird bemerkt werden, dass s hier nicht als ein algebraischer Exponent, sondern nur als Unterscheidungszeichen dient. Der römische Buchstabe S ist nicht zur Bezeichnung irgend einer Quantität benutzt worden.

Bedeutung haben. Es wird bequem sein und keine Missverständnisse hervorrufen, wenn wir ϵ^s und η^s die Energie und Entropie der Fläche (oder die Flächenenergie oder -Entropie), $\frac{\epsilon^s}{s}$ und $\frac{\eta^s}{s}$ die Flächendichte der Energie und Entropie, $\frac{m_1^s}{s}$, $\frac{m_2^s}{s}$ etc die Flächendichte der verschiedenen Bestandtheile nennen.

Nun sind diese Grössen (ϵ^s , η^s , m_1^s etc.) theilweise durch den Zustand des physischen Gebildes bedingt, welches wir betrachten, theilweise durch die verschiedenen gedachten Flächen, mittelst deren diese Grössen defnirt worden sind. Wie man sich erinnern wird, wurde bei der Variation des Gebildes die Lage dieser Flächen als fest angesehen. Nun ist aber einleuchtend, dass die Gestalt des Theils dieser Flächen, welcher an beiden Seiten der Unstetigkeitsfläche im Gebiet der Homogenität liegt, den Werth dieser Grössen nicht beeinflussen kann. Um den vollständigen Werth von $\delta\epsilon^s$ für umkehrbare Variationen zu erhalten, haben wir daher nur Aenderungen in der Form und Lage der begrenzten Fläche \mathfrak{s} zu berücksichtigen, da diese alle fraglichen Flächen im Gebiet der Nichthomogenität bestimmt. Es soll zunächst die Gestalt von \mathfrak{s} unverändert bleiben, und nur ihre Lage im Raum sich durch Verschiebung oder Drehung ändern. Um die Gleichung (492) für diesen Fall gültig zu machen, wird keine Aenderung erforderlich sein. Denn die Gleichung gilt für den Fall, dass \mathfrak{s} fest bleibt, während das materielle Gebilde seine Lage ändert, und ebenso, wenn das materielle Gebilde und \mathfrak{s} beide ihre Lage ändern, während ihre relative Lage unverändert bleibt. Also wird sie auch gelten, wenn die Fläche allein ihre Lage ändert.

Wenn aber die Gestalt von \mathfrak{s} sich ändert, so müssen wir auf der rechten Seite von (492) Ausdrücke hinzufügen, welche den durch solche Formänderungen von \mathfrak{s} bedingten Werth von

$$\delta\epsilon^s - t \delta\eta^s - \mu_1 \delta m_1^s - \mu_2 \delta m_2^s - \text{etc.}$$

darstellen. Nehmen wir an, dass \mathfrak{s} hinreichend [387] klein ist, um als überall gleichförmig bezüglich seiner Krümmung und des Zustandes der umgebenden Materie angesehen werden zu können, so wird der Werth des obigen Ausdruckes durch die Variation seiner Flächengrösse δs und die Variation seiner Hauptkrümmungen δc_1 und δc_2 bestimmt werden, und wir können schreiben

$$\begin{aligned} \delta\epsilon^s = & t \delta\eta^s + \mu_1 \delta m_1^s + \mu_2 \delta m_2^s + \text{etc.} \\ & + \sigma \delta s + C_1 \delta c_1 + C_2 \delta c_2, \end{aligned} \quad (493)$$

oder

$$\delta \varepsilon^s = t \delta \eta^s + \mu_1 \delta m_1^s + \mu_2 \delta m_2^s + \text{etc.} \\ + \sigma \delta s + \frac{1}{2} (C_1 + C_2) \delta (c_1 + c_2) + \frac{1}{2} (C_1 - C_2) \delta (c_1 - c_2), \quad (494)$$

wo σ , C_1 und C_2 Grössen bezeichnen, welche durch den Anfangszustand des Gebildes, die Lage und Form von \mathfrak{s} bestimmt sind. Der obige Ausdruck ist der vollständige Werth der Variation von ε^s für umkehrbare Variationen des Gebildes. Jedoch ist es immer möglich, der Fläche \mathfrak{s} eine solche Stelle zu geben, dass C_1 und C_2 gleich Null werden.

Um dies zu zeigen, wird es bequem sein, die Gleichung in der längeren Form zu schreiben (vgl. (490), (491))

$$\delta \varepsilon - t \delta \eta - \mu_1 \delta m_1 - \mu_2 \delta m_2 - \text{etc.} \\ - \delta \varepsilon''' + t \delta \eta''' + \mu_1 \delta m_1''' + \mu_2 \delta m_2''' + \text{etc.} \\ - \delta \varepsilon'''' + t \delta \eta'''' + \mu_1 \delta m_1'''' + \mu_2 \delta m_2'''' + \text{etc.} \\ = \sigma \delta s + \frac{1}{2} (C_1 + C_2) \delta (c_1 + c_2) + \frac{1}{2} (C_1 - C_2) \delta (c_1 - c_2), \quad (495)$$

das heisst, nach (482) bis (484) und (12)

$$\delta \varepsilon - t \delta \eta - \mu_1 \delta m_1 - \mu_2 \delta m_2 - \text{etc.} + p' \delta v''' + p'' \delta v'''' \\ = \sigma \delta s + \frac{1}{2} (C_1 + C_2) \delta (c_1 + c_2) + \frac{1}{2} (C_1 - C_2) \delta (c_1 - c_2). \quad (496)$$

Aus dieser Gleichung geht zunächst hervor, dass in den beiden, durch eine ebene Unstetigkeitsfläche getrennten homogenen Massen der Druck derselbe ist. Wir wollen annehmen, dass das materielle Gebilde unverändert bleibt, während die Ebene \mathfrak{s} sich ohne Aenderung des Flächeninhaltes oder der Form in der Richtung ihrer Normalen bewegt. Da dies die Grenzen der Masse M nicht ändert, so ist

$$\delta \varepsilon - t \delta \eta - \mu_1 \delta m_1 - \mu_2 \delta m_2 - \text{etc.} = 0.$$

Ebenso ist $\delta s = 0$, $\delta (c_1 + c_2) = 0$, $\delta (c_1 - c_2) = 0$ und $\delta v''' = -\delta v''''$. Daraus folgt $p' = p''$, wenn die Unstetigkeitsfläche eben ist.

Wir untersuchen nunmehr in demselben materiellen Gebilde die Wirkung der verschiedenen Lagen der Fläche \mathfrak{s} auf den Werth von $C_1 + C_2$, indem wir zuerst annehmen, dass die Unstetigkeitsfläche im ursprünglichen Zustande des Gebildes eben ist. Wir geben der Fläche \mathfrak{s} irgend eine bestimmte Lage. Im [388] Anfangszustande des Gebildes wird diese Fläche natürlich ebenso wie die physische Unstetigkeitsfläche, welcher sie parallel ist, eben sein. Im veränderten Zustande möge sie ein Stück einer Kugelfläche mit positiver Krümmung sein; ferner sei die Materie in merklichen Entfernungen von dieser Fläche homogen und in derselben Phase, wie beim Anfangs-

zustande des Gebildes; endlich sei in und neben der Fläche der Zustand der Materie möglichst derselbe, wie in und neben der Ebene im Anfangszustande des Gebildes. (Eine derartige Aenderung des Gebildes kann offenbar ebensogut im positiven wie im negativen Sinne eintreten, da die Fläche sich nach jeder Seite krümmen kann. Ob aber eine solche Aenderung mit der Aufrechthaltung des Gleichgewichts vereinbar ist, ist ohne Bedeutung, da in den vorhergegangenen Gleichungen nur der Anfangszustand als ein Gleichgewichtszustand vorausgesetzt war.) Die so gelegene Fläche möge in ihrem ursprünglichen wie veränderten Zustande durch das Zeichen \mathbf{s}' unterschieden werden. Ohne weder den ursprünglichen oder den veränderten Zustand des materiellen Gebildes zu ändern, wollen wir nun eine andere Annahme bezüglich der gedachten Fläche \mathbf{s} machen: Im ursprünglichen Gebilde liege sie parallel ihrer früheren Lage, nur um die Entfernung λ nach der Seite verschoben, wo die Mittelpunkte der positiven Krümmung liegen. Im veränderten Zustande des Gebildes sei sie kugelförmig, concentrisch mit \mathbf{s}' und von dieser Fläche um die nämliche Strecke λ entfernt. Sie wird natürlich auf derselben Seite von \mathbf{s}' liegen, wie im ursprünglichen Gebilde. Die nach dieser zweiten Annahme belegene Fläche werde mit \mathbf{s}'' bezeichnet. Sowohl im ursprünglichen wie im veränderten Zustande seien die Umfänge von \mathbf{s}' und \mathbf{s}'' durch eine gemeinsame Normale bestimmt. Nun wird der Werth von

$$\delta\varepsilon - t\delta\eta - \mu_1\delta m_1 - \mu_2\delta m_2 - \text{etc.}$$

in der Gleichung (496) nicht durch die Lage von \mathbf{s}' beeinflusst, da er nur vom Körper M abhängt; dasselbe gilt für $p'\delta v'''' + p''\delta v''''$ oder $p'\delta(v'''' + v''''')$, da $v'''' + v'''''$ das Volum von M ist. Somit wird die rechte Seite von (496) denselben Werth behalten, ob sich der Ausdruck auf \mathbf{s}' oder \mathbf{s}'' bezieht. Ferner ist $\delta(c_1 - c_2) = 0$ sowohl für \mathbf{s}' wie für \mathbf{s}'' . Unterscheiden wir die für \mathbf{s}' und \mathbf{s}'' bestimmten Grössen mittelst der Accente ' und '', so können wir daher schreiben $\sigma'\delta s' + \frac{1}{2}(C_1' + C_2')\delta(c_1' + c_2') = \sigma''\delta s'' + \frac{1}{2}(C_1'' + C_2'')\delta(c_1'' + c_2'')$.
Machen wir nun

$$\delta s'' = 0$$

so haben wir zufolge geometrischer Nothwendigkeit

$$\delta s' = s\lambda\delta(c_1'' - c_2'').$$

[389] Hieraus folgt

$$\sigma's\lambda\delta(c_1'' + c_2'') + \frac{1}{2}(C_1' + C_2')\delta(c_1' + c_2') = \frac{1}{2}(C_1'' + C_2'')\delta(c_1'' + c_2'').$$

Es ist aber

$$\delta(c_1' + c_2'') = \delta(c_1'' + c_2'')$$

somit

$$C_1' + C_2' + 2\sigma's\lambda = C_1'' + C_2''.$$

Diese Gleichung zeigt, dass man der Summe $C_1'' + C_2''$ einen positiven oder negativen Werth geben kann, indem man \mathbf{s}'' in eine hinlängliche Entfernung von \mathbf{s}' auf der einen oder der anderen Seite legt. Ist dies aber richtig, wenn die (unveränderte) Fläche eben ist, so muss es auch gelten, wenn die Fläche nahezu eben ist. Und zu diesem Zwecke kann eine Fläche als nahezu eben angesehen werden, wenn die Krümmungsradien sehr gross sind im Verhältniss zur Dicke der nicht homogenen Schicht. Dies ist der Fall, wenn die Krümmungsradien überhaupt eine merkliche Grösse haben. Somit ist es allgemein möglich, ob die Unstetigkeitsfläche eben oder gekrümmt ist, stets die Fläche \mathbf{s} so zu legen, dass $C_1 + C_2$ in der Gleichung (494) Null wird.

Nun können wir uns leicht nach der Gleichung (493) überzeugen, dass wenn \mathbf{s} innerhalb der nicht homogenen Schicht liegt, und $s = 1$, die Grösse σ von derselben Grössenordnung ist, wie die Werthe von ε^s , η^s , m_1^s , m_2^s , etc., während die Werthe von C_1 und C_2 von derselben Grössenordnung sind, wie die Aenderungen, welche in den vorigen Grössen durch die Zunahme der Krümmung von \mathbf{s} um die Einheit hervorgebracht werden. Daher müssen wegen der Dünne der nicht homogenen Schicht, da sie durch eine solche Aenderung der Krümmung nur sehr wenig beeinflusst werden kann, die Werthe von C_1 und C_2 im Allgemeinen sehr klein im Verhältniss zu σ sein. Daher muss auch, wenn \mathbf{s} innerhalb der nicht homogenen Schicht liegt, der Werth von λ , welcher $C_1'' + C_2''$ gleich Null macht, sehr klein sein (von derselben Grössenordnung, wie die Dicke der nicht homogenen Schicht). Somit wird die Lage von \mathbf{s} , welche $C_1 + C_2$ in (494) gleich Null macht, merklich zusammenfallen mit der physischen Unstetigkeitsfläche.

Wir werden weiterhin voraussetzen, wenn das Gegentheil nicht ausdrücklich angegeben ist, dass die Fläche \mathbf{s} im unveränderten Zustande des Gebildes eine solche Lage hat, dass $C_1 + C_2 = 0$ ist. Man wird sich erinnern, dass die Fläche \mathbf{s} ein Theil einer grösseren Fläche S ist, welche wir die Theilungsfläche genannt haben und welche mit der physikalischen Unstetigkeitsfläche zusammenfällt. Wir können annehmen, dass überall die Lage der Trennungsfläche durch ähnliche Betrachtungen bestimmt ist. Dies stimmt offenbar mit den auf S. 259 gemachten Voraussetzungen bezüglich dieser Fläche überein.

[390] Somit können wir in (494) das Glied

$$\frac{1}{2}(C_1 + C_2)\delta(c_1 + c_2)$$

streichen. Bezüglich des folgenden Gliedes ist zu bemerken, dass C_1 nothwendig gleich C_2 sein muss, wenn $c_1 = c_2$, was eintritt, wenn die Unstetigkeitsfläche eben ist. Wegen der Dünne der nicht homogenen Schicht können wir sie stets als aus Theilen bestehend ansehen, welche annähernd eben sind. Daher können wir auch ohne Gefahr eines merklichen Irrthums das Glied

$$\frac{1}{2} (C_1 - C_2) \delta (c_1 - c_2)$$

streichen.

Hiernach ist Gleichung (494) reducirt auf

$$\delta \varepsilon^s = t \delta \eta^s + \sigma \delta s + \mu_1 \delta m_1^s + \mu_2 \delta m_2^s + \text{etc.} \quad (497)$$

Wir können dies als den vollständigen Werth von $\delta \varepsilon^s$ für alle umkehrbaren Aenderungen im Zustande des als ursprünglich im Gleichgewicht befindlich angesehenen Gebildes ansehen, wenn die Theilungsfläche die in der beschriebenen Weise bestimmte Lage hat.

Die obige Gleichung ist in der Theorie der Capillarität von grundlegender Bedeutung. Sie drückt mit Rücksicht auf Unstetigkeitsflächen eine Beziehung aus, welche der durch Gleichung (12) für homogene Massen ausgesprochenen ähnlich ist. Aus beiden Gleichungen können unmittelbar die Gleichgewichtsbedingungen heterogener, in Berührung stehender Massen abgeleitet werden, welche der Wirkung der Schwere unterworfen sind oder nicht, und ohne Vernachlässigung des Einflusses der Unstetigkeitsflächen. Die allgemeine Aufgabe, welche die Wirkung der Schwere einschliesst, werden wir später behandeln; zur Zeit soll nur, wie bisher, ein kleiner Theil der Unstetigkeitsfläche mit einem Theil der homogenen Massen an jeder Seite, betrachtet werden, um die Zusatzbedingung abzuleiten, welche sich unter Berücksichtigung der Bewegung der Trennungsfläche ergibt.

Wir nehmen wie früher an, dass die besonders betrachtete Masse durch eine Fläche begrenzt ist, von welcher alles was im Gebiet der Nicht-homogenität liegt, durch die Bewegung einer Normalen zur Trennungsfläche erzeugt werden kann. Statt aber die Masse wie früher in vier Theile zu theilen, wird es genügen, sie als durch die Trennungsfläche in zwei Theile getheilt zu betrachten. Die Energie, Entropie etc. dieser Theile werden unter der Annahme, dass ihre Beschaffenheit (einschliesslich die Dichte der Energie u. s. w.) bis ganz zur Trennungsfläche gleichförmig sei, mit ε', η' , etc. und ε'', η'' , etc. bezeichnet. Dann ist die Gesamtenergie $\varepsilon^s + \varepsilon' + \varepsilon''$ und die allgemeine Bedingung des inneren Gleichgewichts ist

$$\delta \varepsilon^s + \delta \varepsilon' + \delta \varepsilon'' \geq 0 \quad (498)$$

[391] wenn die Grenzfläche fest ist, und die gesammte Entropie, sowie die gesammten Mengen der verschiedenen Bestandtheile constant sind. Wir können annehmen, dass $\eta^s, \eta', \eta'', m_1^s, m_1', m_1'', m_2^s, m_2', m_2'',$ etc. alle constant sind. Dann reducirt sich mittelst (497) und (12) die Bedingung auf

$$\sigma \delta s - p' \delta v' - p'' \delta v'' = 0. \quad (499)$$

(Wir können = für \geq setzen, da Aenderungen in der Stellung der Grenzfläche offenbar nach beiden Seiten stattfinden können.) Diese Gleichung hat offenbar dieselbe Gestalt, als wenn eine Membran ohne Starrheit und mit einer Spannung σ , die allseitig gleich ist, an der Theilungsfläche existirte. Es kann somit die besondere Lage, welche wir für diese Fläche gewählt haben, die Spannungsfläche heissen, und σ die Oberflächenspannung. Bewegen sich alle Theile der Theilungsfläche gleichförmig um die normale Entfernung δN , so haben wir

$$\delta s = (c_1 + c_2) s \delta N, \quad \delta v' = s \delta N, \quad \delta v'' = -s \delta N$$

woraus
$$\sigma (c_1 + c_2) = p' - p'' \quad (500)$$

wo die Krümmungen positiv gerechnet sind, wenn ihre Mittelpunkte auf der Seite liegen, auf welche sich p' bezieht. Dies ist die Bedingung, welche statt der der Gleichheit des Druckes (vgl. S. 78 und 88) für heterogene, flüssige in Berührung stehende Massen eintritt, wenn wir den Einfluss der Unstetigkeitsflächen berücksichtigen. Wir haben uns schon überzeugt, dass die Bedingungen für die Temperatur und die Potentiale durch diese Flächen nicht beeinflusst werden.

Fundamentalgleichungen für Unstetigkeitsflächen.

In Gleichung (497) ist vorausgesetzt, dass der Anfangszustand des Gebildes ein Gleichgewichtszustand ist. Die einzige Bedingung für den veränderten Zustand ist die, dass die Veränderung umkehrbar ist, d. h. dass eine entgegengesetzte Aenderung möglich sein soll. Wir wollen unsere Aufmerksamkeit nunmehr auf Aenderungen einschränken, wo das Gebilde im Gleichgewicht bleibt. Um diesen Fall zu unterscheiden, benutzen wir das Zeichen d statt δ und schreiben

$$d\epsilon^s = t d\eta_s + \sigma ds + \mu_1 dm_1^s + \mu_2 dm_2^s + \text{etc.} \quad (501)$$

Da beide betrachtete Zustände solche des Gleichgewichtes sind, so kann die Beschränkung betreffs der Umkehrbarkeit der Aenderungen fortbleiben, da die Aenderung stets umkehrbar sein wird, wenigstens in einem der betrachteten Zustände.

Integriren wir diese Gleichung, wobei die Fläche s von Null zu einem endlichen Werth s zunehmen soll, während das materielle Ge-

bilde, auf dessen einen Theil sich die Gleichung bezieht, ohne Aenderung bleibt, so erhalten wir

$$\epsilon^s = t \gamma_s^s + \sigma s + \mu_1 m_1^s + \mu_2 m_2^s + \text{etc.}, \quad (502)$$

[392] welche Gleichung auf beliebige Theile einer beliebigen Unstetigkeitsfläche (im Gleichgewicht) angewandt werden kann, welche überall von gleicher Beschaffenheit sind, oder an welchen überall die Werthe von t, σ, μ_1, μ_2 , etc. constant sind.

Differenziren wir diese Gleichung, indem wir all diese Grössen als veränderlich ansehen, so erhalten wir durch den Vergleich mit (501)

$$\gamma_s^s dt + s d\sigma + m_1^s d\mu_1 + m_2^s d\mu_2 + \text{etc.} = 0 \quad (503)$$

Bezeichnen wir die Oberflächendichten der Energie, Entropie und der einzelnen Bestandtheile (siehe S. 265) mit $\epsilon_s, \gamma_s, \Gamma_1, \Gamma_2$, etc., so haben wir

$$\epsilon_s = \frac{\epsilon^s}{s}, \quad \gamma_s = \frac{\gamma^s}{s}, \quad (504)$$

$$\Gamma_1 = \frac{m_1^s}{s}, \quad \Gamma_2 = \frac{m_2^s}{s}, \quad \text{etc.}, \quad (505)$$

und die vorhergegangenen Gleichungen können auf die Gestalt gebracht werden

$$d\epsilon_s = t d\gamma_s + \mu_1 d\Gamma_1 + \mu_2 d\Gamma_2 + \text{etc.}, \quad (506)$$

$$\epsilon_s = t \gamma_s + \sigma + \mu_1 \Gamma_1 + \mu_2 \Gamma_2 + \text{etc.}, \quad (507)$$

$$d\sigma = -\gamma_s dt - \Gamma_1 d\mu_1 - \Gamma_2 d\mu_2 - \text{etc.} \quad (508)$$

Nun bedingt die Berührung der beiden homogenen Massen keine Einschränkung der Phasenänderungen einer derselben, nur dass die Temperatur und die Potentiale der wirklichen Bestandtheile in beiden gleich sein müssen. (Vgl. Gl. (482) bis (484) und (500).) Denn wenn auch die Werthe der Drucke in den homogenen Massen sich ändern können (durch beliebige Aenderungen der Temperatur und der Potentiale) und wenn auch die Oberflächenspannung sich ändern kann, so kann Gleichung (500) stets befriedigt werden, indem man der Spannungsfläche die angemessene Krümmung giebt, wenigstens so lange der Druckunterschied nicht gross ist. Wenn weiterhin einige der Potentiale μ_1, μ_2 , etc. sich auf Stoffe beziehen, welche sich nur in der Unstetigkeitsfläche befinden, so können ihre Werthe durch Aenderung der Flächendichte dieser Stoffe geändert werden. Somit sind die Werthe t, μ_1, μ_2 etc. unabhängig veränderlich, und aus der Gleichung (508) geht hervor, dass σ eine Function dieser Grössen ist. Ist die Form dieser Function bekannt, so können wir aus ihr durch Differentiation $n + 1$ Gleichungen ableiten (wo n die Gesamtzahl der Bestandtheile bezeichnet), welche die Werthe von $\gamma_s, \Gamma_1, \Gamma_2$, etc. durch

die eben erwähnten Veränderlichen ausgedrückt ergeben. Es sind dies alle, welche existiren, da $n + 1$ von [393] diesen Grössen unabhängig veränderlich sind. Oder wir können die Sache so ansehen, dass wir $n + 3$ unabhängige Gleichungen zwischen den $2n + 5$ Grössen haben, welche in Gleichung (502) auftreten, von denen $n + 2$ unabhängig veränderlich sind.

Somit kann eine Gleichung zwischen

$$\sigma, t, \mu_1, \mu_2, \text{ etc.} \quad (509)$$

eine Fundamentalgleichung für die Unstetigkeitsfläche genannt werden. Ebenso muss eine Gleichung zwischen

$$\varepsilon^s, \eta^s, s, m_1^s, m_2^s, \text{ etc.} \quad (510)$$

oder zwischen

$$\varepsilon_s, \eta_s, F_1, F_2, \text{ etc.}$$

gleichfalls eine Fundamentalgleichung in demselben Sinne genannt werden. Denn aus (501) geht hervor, dass zwischen den Veränderlichen (510) eine Gleichung als bestehend angenommen werden muss, und ist diese Gleichung bekannt, so können wir durch Differenziren und Vergleichung mit (501), $n + 2$ weitere Gleichungen zwischen den $2n + 5$ Grössen in (502) erhalten, da $n + 2$ Veränderliche als unabhängig betrachtet werden müssen, nämlich $n + 1$ für die $n + 1$ Aenderungen in der Natur der Unstetigkeitsfläche und eine für den Flächeninhalt des betrachteten Flächenstückes. Die Gleichung (506) zeigt, dass aus einer Gleichung zwischen den Veränderlichen (511) äquivalente Beziehungen abgeleitet werden können. Ausserdem ist es völlig einleuchtend, dass eine Gleichung zwischen den Veränderlichen (510) auf die Form einer Gleichung zwischen den Verhältnissen dieser Veränderlichen zurückführbar sein muss, und somit auch auf eine Gleichung zwischen den Veränderlichen (511).

Dieselbe Bezeichnungsweise kann auf jede Gleichung angewendet werden, aus welcher durch Differenziren und mittelst allgemeiner Sätze und Beziehungen allein $n + 3$ unabhängige Beziehungen zwischen denselben $2n + 5$ Grössen erhalten werden können.

Setzen wir

$$\psi^s = \varepsilon^s - t \eta^s \quad (512)$$

so erhalten wir durch Differenziren und Vergleichen mit (501)

$$d\psi^s = -\eta^s dt + \sigma ds + \mu_1 dm_1^s + \mu_2 dm_2^s + \text{ etc.} \quad (513)$$

Daher ist eine Gleichung zwischen $\psi^s, t, s, m_1^s, m_2^s$ etc. eine Fundamentalgleichung und daher als völlig gleichwerthig den anderen Fundamentalgleichungen anzusehen, welche erwähnt worden sind.

Der Leser wird nicht verfehlen, die Analogie zwischen diesen Fundamentalgleichungen zu bemerken, welche sich auf Unstetigkeitsflächen beziehen, und den auf homogene Massen bezüglichen, welche auf S. 102 bis 107 entwickelt worden sind.

[394] Ueber die experimentelle Bestimmung der Fundamentalgleichungen für Unstetigkeitsflächen.

Wenn alle in der Unstetigkeitsfläche sich vorfindenden Stoffe Bestandtheile der einen oder der anderen homogenen Masse sind, so können aus diesen Massen die Potentiale μ_1, μ_2 etc. ebenso wie die Temperatur bestimmt werden¹⁾. Die Spannung σ kann mittelst der Beziehung (500) bestimmt werden. Indessen sind unsere Messungen praktisch auf den Fall eingeschränkt, dass der Unterschied der Drucke in den homogenen Massen klein ist; denn mit steigendem Druck werden bald die Krümmungsradien zu klein für die Messung. Obwohl daher die Gleichung $p' = p''$ (welche einer Gleichung zwischen t, μ_1, μ_2 etc. gleichwerthig ist, da p' und p'' beide Functionen dieser Veränderlichen sind) in den Fällen, wo die Spannung bequem messbar ist, nicht genau erfüllt sein mag, so ist sie doch bei allen Messungen, die wir machen können, so nahe erfüllt, dass wir solche Messungen als einfach die Werthe von σ für Werthe von t, μ_1, μ_2 etc. ergebend ansehen müssen, welche die Bedingung $p' = p''$ erfüllen, nicht aber als ausreichend, um das Verhältniss der Aenderung in den Werthen von σ festzustellen, welches für die der Bedingung $p' = p''$ nicht entsprechenden Aenderungen von t, μ_1, μ_2 etc. eintritt.

Um dies deutlicher zu zeigen, mögen t, μ_2, μ_3 etc. constant bleiben; dann ist gemäss (508) und (98)

$$\begin{aligned} d\sigma &= -F_1 du_1 \\ dp' &= \gamma_1' du_1 \\ dp'' &= \gamma_1'' du_1, \end{aligned}$$

wo γ_1' und γ_1'' die Dichtigkeiten $\frac{m_1'}{v_1'}$ und $\frac{m_1''}{v_1''}$ bezeichnen. Daraus folgt

$$\begin{aligned} dp' - dp'' &= (\gamma_1' - \gamma_1'') du_1 \\ \text{und} \quad F_1 d(p' - p'') &= (\gamma_1'' - \gamma_1') d\sigma. \end{aligned}$$

Nach (500) ist aber

$$(c_1 + c_2) d\sigma + \sigma d(c_1 + c_2) = d(p' - p'').$$

¹⁾ Es ist vorausgesetzt, dass die thermodynamischen Eigenschaften der homogenen Massen schon festgestellt worden sind, und die Fundamentalgleichungen derselben als bekannt angesehen werden dürfen.

Daher

$$F_1 (c_1 + c_2) d\sigma + F_1 \sigma d(c_1 + c_2) = (\gamma_1'' - \gamma_1') d\sigma,$$

oder

$$\{\gamma_1'' - \gamma_1' - F_1 (c_1 + c_2)\} d\sigma = F_1 \sigma d(c_1 + c_2).$$

[395] Nun wird $F_1 (c_1 + c_2)$ im Allgemeinen sehr klein im Verhältniss zu $\gamma_1'' - \gamma_1'$ sein. Vernachlässigen wir dieses Glied so haben wir

$$\frac{d\sigma}{\sigma} = \frac{F_1}{\gamma_1'' - \gamma_1'} d(c_1 + c_2).$$

Um diese Gleichung zu integrieren, können wir $F_1, \gamma_1', \gamma_1''$ als constant ansehen und erhalten den annähernden Werth

$$\log \frac{\sigma}{\sigma'} = \frac{F_1}{\gamma_1'' - \gamma_1'} (c_1 + c_2),$$

wobei σ' den Werth von σ darstellt, wenn die Fläche eben ist. Hieraus folgt, dass wenn die Krümmungsradien irgend eine messbare Grösse haben, der Werth von σ annähernd derselbe sein wird, wie wenn die Fläche eben ist und alle Potentiale ausser einem dieselben Werthe haben. Ausgenommen ist der Fall, dass der Bestandtheil, für welchen das Potential nicht denselben Werth hat, sehr nahe dieselbe Dichte in den beiden homogenen Massen besitzt; alsdann ist die Bedingung, unter welcher die Aenderungen stattfinden, nahezu äquivalent der, dass die Drucke gleich bleiben sollen.

Demgemäss können wir im Allgemeinen nicht hoffen, die Oberflächendichte F_1 aus ihrem Werthe $-\left(\frac{d\sigma}{d\mu_1}\right)_{t, \mu}$ ¹⁾ durch Messungen der Oberflächenspannung zu bestimmen. Das Gleiche gilt für F_2, F_3 etc. und für η_s , die Oberflächendichte der Entropie.

Die Grössen $\epsilon_s, \eta_s, F_1, F_2$, etc. sind offenbar im Allgemeinen zu klein, um unmittelbar gemessen zu werden. Kommt aber einer der Bestandtheile nur an der Unstetigkeitsfläche vor, so dürfte es leichter sein, seine Oberflächendichte zu messen, als sein Potential. Mit Ausnahme dieses Falles, der von geringerem Interesse ist, wird es im Allgemeinen leicht sein, σ als Function von t, μ_1, μ_2 , etc. mit erheblicher Genauigkeit für ebene Flächen zu bestimmen, und ausserordentlich schwierig, wenn nicht unmöglich, die Grundgleichung vollständig zu ermitteln.

Fundamentalgleichung für ebene Unstetigkeitsflächen.

Eine Gleichung, welche σ als Function von t, μ_1, μ_2 , etc. darstellt, und nur für den Fall gilt, dass die Unstetigkeitsfläche eben ist,

¹⁾ Das Suffix μ bedeutet, dass alle Potentiale mit Ausnahme des im Nenner des Differentialquotienten stehenden, als constant betrachtet werden sollen.

soll eine Grundgleichung für eine ebene Unstetigkeitsfläche genannt werden. Es wird von Interesse sein, genau zu sehen, was mittelst einer derartigen Gleichung erreicht werden kann, besonders bezüglich der Energie und Entropie [396] und der Mengen der Bestandtheile in der Nähe der Unstetigkeitsfläche.

Diese Ergebnisse können in einer einfacheren Gestalt dargestellt werden, wenn wir einigermassen von der bisher befolgten Methode abweichen. Die besondere Stellung der Theilungsfläche (welche die Oberflächendichten bestimmt) war gewählt worden, um das Glied $\frac{1}{2} (C_1 + C_2) \delta (c_1 + c_2)$ gleich Null zu machen. Soll aber die Krümmung der Fläche unverändert bleiben, ist eine derartige Lage der Theilungsfläche zur Vereinfachung der Formeln nicht nothwendig. Es ist offenbar, dass Gleichung (501) für eine ebene (und eben bleibende) Fläche gelten wird, welche Stellung auch die Theilungsfläche haben mag, wenn sie nur der Unstetigkeitsfläche parallel ist. Wir dürfen daher jede Lage der Theilungsfläche wählen, welche für einen bestimmten Zweck bequem ist.

Keine von den Gleichungen (502) bis (513), welche entweder von (501) abgeleitet sind, oder zur Definition neuer Zeichen dienen, wird durch eine solche Lagenänderung der Theilungsfläche beeinflusst. Die Ausdrücke $\varepsilon^s, \eta^s, m_1^s, m_2^s$ etc. ebenso wie $\varepsilon_s, \eta_s, F_1, F_2$ etc. und ψ^s haben aber natürlich verschiedene Werthe, wenn die Lage der Fläche geändert wird. Die Grösse σ indessen, welche durch Gleichung (501), oder wenn wir wollen, durch (502) oder (507) defnirt wird, erfährt hierbei keine Veränderung. Denn wird die Theilungsfläche um das normal und in der Richtung der Seite, auf welche v'' sich bezieht, gemessene Stück λ bewegt, so werden die Grössen

$$\varepsilon_s, \eta_s, F_1, F_2, \text{ etc.}$$

offenbar die Zuwüchse erfahren:

$$\lambda (\varepsilon_v'' - \varepsilon_v'), \quad \lambda (\eta_v'' - \eta_v'), \quad \lambda (\gamma_1'' - \gamma_1'), \quad \lambda (\gamma_2'' - \gamma_2'), \text{ etc.,}$$

wo $\varepsilon_v', \varepsilon_v'', \eta_v', \eta_v''$ die Dichten der Energie und Entropie in den beiden homogenen Massen sind. Daher wird nach (507) σ den Zuwachs

$$\lambda (\varepsilon_v'' - \varepsilon_v') - t \lambda (\eta_v'' - \eta_v') - \mu_1 \lambda (\gamma_1'' - \gamma_1') - \mu_2 \lambda (\gamma_2'' - \gamma_2') - \text{etc.}$$

erfahren. Nach (93) ist aber

$$\begin{aligned} -p'' &= \varepsilon_v'' - t \eta_v'' - \mu_1 \gamma_1'' - \mu_2 \gamma_2'' - \text{etc.,} \\ -p' &= \varepsilon_v' - t \eta_v' - \mu_1 \gamma_1' - \mu_2 \gamma_2' - \text{etc.} \end{aligned}$$

Da aber $p' = p''$, so ist der Zuwachs von σ gleich Null. Der Werth von σ ist demgemäss unabhängig von der Lage der Theilungsfläche,

wenn diese eben ist. Nennen wir aber diese Grösse die Oberflächenspannung, so müssen wir eingedenk sein, dass sie [397] ihre charakteristischen Eigenschaften als Spannung nicht bezüglich willkürlicher Flächen besitzt. Als Spannung betrachtet, liegt sie in der Fläche, welche wir als Spannungsfläche bezeichnet haben, und, genau gesprochen, nirgend sonst. Indessen wird die Lage der Theilungsfläche, welche wir untersuchen werden, von der der Spannungsfläche nicht soweit verschieden sein, dass der Unterschied von irgend welcher praktischer Wichtigkeit wäre.

Es ist im Allgemeinen möglich, die Theilungsfläche so zu legen, dass die Gesamtmenge eines beliebigen Bestandtheils in der Nähe der Unstetigkeitsfläche die gleiche ist, als wenn die Dichte dieses Bestandtheils beiderseits bis ganz zur Theilungsfläche gleichförmig wäre. Wir können mit anderen Worten die Theilungsfläche so legen, dass eine der Grössen F_1 , F_2 , etc. verschwindet. Die einzige Ausnahme tritt bei einem Bestandtheil ein, der in beiden homogenen Massen die gleiche Dichte hat. Für einen Bestandtheil, welcher in beiden Massen nahezu gleiche Dichte hat, könnte eine derartige Lagenbestimmung der Theilungsfläche bedenklich erscheinen, da dieselbe nicht mehr genügend mit der physischen Unstetigkeitsfläche zusammenfallen könnte. Wir nehmen an, dass γ_1' nicht gleich (oder nahezu gleich) γ_1'' ist, und dass die Theilungsfläche so gelegt ist, dass $F_1 = 0$. Dann geht die Gleichung (508) über in

$$\delta\sigma = -\eta_{s(1)} dt - F_{2(1)} d\mu_2 - F_{3(1)} d\mu_3 - \text{etc.}, \quad (514)$$

wo die Zeichen $\eta_{s(1)}$, $F_{2(1)}$, etc. benutzt sind, um genauer zu bezeichnen, dass die Werthe von η_s , F_2 , etc. sich auf eine Theilungsfläche beziehen, für welche $F_1 = 0$ ist. Nun können wir alle Differentiale auf der rechten Seite der Gleichung als unabhängig ansehen, ohne die Bedingung zu verletzen, dass die Fläche eben bleiben soll, d. h. dass $dp'' = dp'$. Dies geht alsbald aus den durch die Gleichung (98) bestimmten Werthen von dp' und dp'' hervor. Ausserdem bedingt, wie schon bemerkt, die Gleichung $p' = p''$ eine Beziehung zwischen den Grössen t , μ_1 , μ_2 , etc., wenn die Grundgleichungen beider homogenen Massen bekannt sind. Wenn daher der Werth von σ für ebene Flächen als Function von t , μ_1 , μ_2 , etc. gleichfalls bekannt ist, so können wir μ_1 aus diesem Ausdruck mittelst der aus der Gleichheit der Drucke sich ergebenden Beziehung eliminiren und den Werth von σ für eine ebene Fläche als Function von t , μ_2 , μ_3 , etc. erhalten. Hieraus finden wir durch Differenziren unmittelbar die Werthe von $\eta_{s(1)}$, $F_{2(1)}$, $F_{3(1)}$ etc. als Functionen von t , μ_2 , μ_3 , etc.

Dies ergibt eine bequeme Form der Fundamentalgleichung. Macht indessen die Elimination von p' , p'' und μ_1 aus den endlichen Gleichungen algebraische Schwierigkeiten, so können wir jedenfalls leicht dp' , dp'' , $d\mu_1$ aus den entsprechenden Differentialgleichungen eliminiren, und so eine [398] Differentialgleichung erhalten, aus der die Werthe von $\gamma_{s(1)}$, $F_{2(1)}$, $F_{3(1)}$ etc. alsbald durch Vergleichung mit (514) als Functionen von t , μ_1 , μ_2 , etc. erhalten werden können ¹⁾.

1) Wenn flüssiges Quecksilber an die gemengten Dämpfe von Wasser und Quecksilber in einer ebenen Fläche grenzt, und wir bezeichnen mit μ_1 das Potential des Quecksilbers, mit μ_2 das des Wassers, und legen die Theilungsfläche so, dass $\Gamma_1 = 0$, d. h. dass die Gesamtmenge des Quecksilbers dieselbe bliebe, wenn einerseits das flüssige, andererseits das dampfförmige Quecksilber ohne Aenderung seiner Dichte bis zur Fläche reichte, so würde $\Gamma_{2(1)}$ die Wassermenge pro Flächeneinheit bedeuten, welche sich in der Nachbarschaft der Fläche mehr befindet, als wenn der Wasserdampf ohne Aenderung seiner Dichte bis zur Fläche reichte. Diese Menge (welche wir die auf der Quecksilberoberfläche condensirte Wassermenge nennen können) wird durch die Gleichung bestimmt

$$\Gamma_{2(1)} = - \frac{d\sigma}{d\mu_2}$$

(Für diesen Differentialquotienten und die folgenden ist die Voraussetzung constanter Temperatur und ebener Unstetigkeitsfläche gemacht. Praktisch kann man die letzte Bedingung auch im Falle einer gewöhnlichen Krümmung als erfüllt betrachten.)

Folgt der Druck der gemischten Dämpfe dem Daltonschen Gesetz (vgl. S. 183 und 186), so haben wir für constante Temperatur:

$$dp_2 = \gamma_2 d\mu_2$$

wo p_2 den Theil des Druckes, welcher dem Wasserdampf entspricht, und γ_2 die Dichte des Wasserdampfes bezeichnet. Hieraus erhalten wir

$$\Gamma_{2(1)} = - \gamma_2 \frac{d\sigma}{dp_2}$$

Für Temperaturen unterhalb 100° nach gewöhnlicher Zählung wird dies sicherlich genau sein, da bis dahin der Druck des Quecksilberdampfes vernachlässigt werden kann.

Der Werth von σ für $p_1 = 0$ und die Temperatur von 20° C. muss nahe gleich der Oberflächenspannung des Quecksilbers in Berührung mit Luft sein, oder gleich 55.03 gr pro Meter nach Quincke (Pogg. Ann. 139, 27). Der Werth von σ bei derselben Temperatur wird, wenn das condensirte Wasser die Eigenschaft des Wassers in Masse anzunehmen beginnt, gleich sein der Summe der Oberflächenspannungen des Quecksilbers in Berührung mit Wasser und des Wassers in Berührung mit seinem eigenen Dampfe. Dies beträgt nach demselben Autor 42.58 + 8.25 oder 50.83 gr pro Meter, wenn wir den Unterschied der Spannungen des Wassers in Berührung mit seinem eigenen Dampfe und in Berührung mit Luft vernachlässigen. Indem so nach p_2 von Null bis 236400 gr pro Quadratmeter zunimmt (wo Wasser in Masse condensirt zu werden beginnt) nimmt σ von etwa 55.05 auf 50.83 gr pro linearen Meter ab. Wäre der allgemeine Gang der Werthe von σ für zwischenliegende Werthe von p_2 durch Versuche bekannt, so könnten wir leicht zu einer annähernden Schätzung der Werthe der Oberflächendichte $\Gamma_{2(1)}$ für verschiedene Drucke unterhalb dem

[399] Dieselben physikalischen Beziehungen können offenbar abgeleitet werden, ohne dass man die Spannungsfläche als Theilungsfläche aufgiebt, doch wird die Formel, welche sie ausdrückt, weniger einfach. Setzen wir t, μ_3, μ_4 etc. constant, so haben wir nach (98) und (508)

$$\begin{aligned} dp' &= \gamma_1' d\mu_1 + \gamma_2' d\mu_2 \\ dp'' &= \gamma_1'' d\mu_1 + \gamma_2'' d\mu_2 \\ d\sigma &= -F_1 d\mu_1 - F_2 d\mu_2 \end{aligned}$$

wobei F_1 und F_2 bezüglich der Spannungsfläche bestimmt sein mögen. Dann ist, wenn $dp' = dp''$

$$(\gamma_1' - \gamma_1'') d\mu_1 + (\gamma_2' - \gamma_2'') d\mu_2 = 0$$

und

$$d\sigma = F_1 \frac{\gamma_2' - \gamma_2''}{\gamma_1' - \gamma_1''} d\mu_2 - F_2 d\mu_2.$$

Das ist

$$\left(\frac{d\sigma}{d\mu_2} \right)_{p' = p'', t, \mu_3, \mu_4 \text{ etc.}} = -F_2 + F_1 \frac{\gamma_2' - \gamma_2''}{\gamma_1' - \gamma_1''}. \quad (515)$$

Der Leser wird bemerken, dass $\frac{F_1}{\gamma_1' - \gamma_1''}$ die Entfernung zwischen der Spannungsfläche und derjenigen Theilungsfläche darstellt, für welche $F_1 = 0$ wäre; die rechte Seite der letzten Gleichung ist sonach gleich $-F_{2(1)}$.

Hat einer der Bestandtheile in den beiden durch eine ebene Unstetigkeitsfläche getrennten homogenen Massen dieselbe Dichte so ist der Werth der Oberflächendichte dieses Bestandtheils unabhängig von der Lage der Theilungsfläche. In diesem Falle allein können wir den Werth der Oberflächendichte eines Bestandtheils bezüglich der Spannungsfläche aus der Grundgleichung für ebene Flächen allein ableiten. So wird in der letzten Gleichung die rechte Seite gleich $-F_2$, wenn $\gamma_2' = \gamma_2''$. Es ist zu bemerken, dass die Bedingung $p' = p'', t, \mu_3, \mu_4, \text{ etc.} = \text{const.}$ in diesem Falle äquivalent ist der Bedingung $t, \mu_1, \mu_3, \mu_4, \text{ etc.} = \text{const.}$

des gesättigten Dampfes gelangen. Es ist zu bemerken, dass die Bestimmung der Oberflächendichte keineswegs von unbestimmbarern Unterschieden der Oberflächenspannung abhängt. Die grösste Schwierigkeit bei der Bestimmung würde zweifellos die sein, die durch das Wasser bedingte Verminderung der Oberflächenspannung von der zu unterscheiden, welche durch andere, zufällig anwesende Stoffe hervorgebracht wird. Solche Bestimmungen sind wegen des Gebrauches des Quecksilbers bei Messungen des specifischen Gewichtes von Dämpfen von erheblicher praktischer Wichtigkeit.

Wesentlich dasselbe gilt für die Oberflächendichte der Entropie und der Energie, wenn eine dieser Grössen in beiden homogenen Massen die gleiche Dichte hat¹⁾.

[400]

Ueber die Stabilität der Unstetigkeitsflächen.

Wir werden zuerst die Stabilität einer Schicht mit Rücksicht auf Aenderungen ihrer Beschaffenheit betrachten, während ihre Lage und die Beschaffenheit der homogenen Massen nicht beeinträchtigt werden soll. Für diesen Zweck wird die Annahme bequem sein, dass die homogenen Massen sehr gross, und durchaus stabil bezüglich der möglichen Bildung verschiedener homogener Massen aus den Bestandtheilen sind, sowie dass die Unstetigkeitsfläche eben und gleichförmig ist.

Wir bezeichnen die Grössen, welche sich auf die wirklichen Bestandtheile einer der homogenen Massen oder beider beziehen, mit den Suffixen a, b , etc., und die, welche sich auf nur in der Theilungsfläche vorkommende Bestandtheile beziehen, mit den Suffixen g, h , etc., und betrachten die Aenderung der Energie des gesammten Systems infolge einer gegebenen Aenderung in der Beschaffenheit eines kleinen Theils der Unstetigkeitsfläche, während die Entropie des ganzen Gebildes und die Gesammtmenge der einzelnen Bestandtheile, sowie das durch die Theilungsfläche bestimmte Volum jeder der homogenen Massen constant bleibt. Es wird vorausgesetzt, dass dieser kleine Theil der Theilungsfläche auch in seinem geänderten Zustande noch

¹⁾ Bezüglich solcher Fragen, welche nur die Gestalt der Unstetigkeitsflächen betreffen, ist die Genauigkeit, welche wir in Betreff der Lage der Theilungsfläche beobachtet haben, offenbar völlig unnöthig. Diese Genauigkeit ist nicht durch den mechanischen Antheil der Erscheinung bedingt, welche keine schärfere Definition der Fläche beansprucht, als den Beobachtungen entspricht, sondern um bestimmte Werthe für die Oberflächendichten der Energie, Entropie und der Bestandtheile zu haben, welche Grössen, wie sich gezeigt hat, eine wichtige Rolle in den Beziehungen zwischen der Spannung einer Unstetigkeitsfläche und der Zusammensetzung der Massen, welche sie trennt, spielt.

Das Produkt σs der Oberflächenspannung mit dem Flächeninhalt kann als die nutzbare Energie der Fläche in einem System angesehen werden, in welchem die Temperatur und die Potentiale μ_1, μ_2 etc. — oder die Unterschiede dieser Potentiale und des Schwerepotentials (vgl. S. 176), wenn das Gebilde der Schwere unterworfen ist — wesentlich constant erhalten werden. Der Werth von σ , ebenso wie der von s , ist von der genauen Lage, welche wir der Theilungsfläche ertheilen mögen, wesentlich unabhängig (so lange als diese mit der Unstetigkeitsfläche merklich zusammenfällt), dagegen erfordert ϵ_s , die wie der Ausdruck in dieser Abhandlung gebraucht ist, ebenso wie die Oberflächendichte der Entropie und der einzelnen Bestandtheile eine genauere Lagenbestimmung der Theilungsfläche.

gleichförmig und von solcher Beschaffenheit bleibt, dass er zwischen den beiden gegebenen homogenen Massen im Gleichgewicht bestehen kann; letztere werden hierbei offenbar nicht merklich in ihrer Beschaffenheit und ihrem thermodynamischen Zustande verändert sein. Vom übrigen Theil der Unstetigkeitsfläche wird gleichfalls vorausgesetzt, dass er gleichförmig verbleibt, und wegen seiner unbeschränkt grösseren Ausdehnung unbegrenzt weniger in seiner Beschaffenheit geändert wird, als der erste Theil. Es sei Δe^s die Zunahme der Oberflächenenergie dieses ersten Theils, $\Delta \eta^s$, Δm_a^s , Δm_b^s , etc. Δm_g^s , Δm_h^s etc. seien die Zunahmen seiner Oberflächenentropie [401] und der Mengen der der Flächen angehörigen Bestandtheile. Die Zunahmen der Entropie und der verschiedenen Bestandtheile im übrigen Theil des Gebildes werden dargestellt durch

$$-\Delta \eta^s, -\Delta m_a^s, -\Delta m_b^s, \text{ etc.}, -\Delta m_g^s, -\Delta m_h^s, \text{ etc.}$$

und die entsprechende Energiezunahme ist nach (12) und (501)

$$-t \Delta \eta^s - \mu_a \Delta m_a^s - \mu_b \Delta m_b^s - \text{etc.} - \mu_g \Delta m_g^s - \mu_h \Delta m_h^s - \text{etc.}$$

Somit beträgt die gesammte Zunahme der Energie des ganzen Gebildes

$$\left. \begin{aligned} \Delta e^s - t \Delta \eta^s - \mu_a \Delta m_a^s - \mu_b \Delta m_b^s - \text{etc.} \\ - \mu_g \Delta m_g^s - \mu_h \Delta m_h^s - \text{etc.} \end{aligned} \right\} \quad (516)$$

Wenn der Werth dieses Ausdruckes für endliche ebenso wie für unbegrenzt kleine Aenderungen in der Beschaffenheit des Theils der Schicht, auf welchen sich Δe^s etc. beziehen¹⁾, nothwendig positiv ist, so wird die Zunahme der Energie des ganzen Gebildes für alle möglichen Aenderungen in der Beschaffenheit der Schicht positiv sein, und die Schicht wird stabil sein, wenigstens was ihre Beschaffenheit, abgesehen von ihrer Lage anbelangt. Denn schreiben wir

$$D e^s, D \eta^s, D m_a^s, D m_b^s, \text{ etc.} \quad D m_g^s, D m_h^s, \text{ etc.}$$

für die Energie etc. eines Elementes der Unstetigkeitsfläche, so haben wir nach der eben gemachten Voraussetzung

$$\begin{aligned} \Delta D e^s - t \Delta D \eta^s - \mu_a \Delta D m_a^s - \mu_b \Delta D m_b^s - \text{etc.} \\ - \mu_g \Delta D m_g^s - \mu_h \Delta D m_h^s - \text{etc.} > 0; \end{aligned} \quad (517)$$

und nach Integration über die ganze Fläche, da

$$\Delta f D m_g^s = 0, \quad \Delta f D m_h^s = 0, \quad \text{etc.},$$

¹⁾ Im Falle unbegrenzt kleiner Aenderungen in der Beschaffenheit der Schicht, muss das Zeichen Δ wie überall in dieser Abhandlung ohne Vernachlässigung von unbegrenzt kleinen Grössen höherer Ordnung aufgefasst werden. Sonst würde gemäss der Gleichung (501) der obige Ausdruck den Werth Null haben.

haben wir

$$\Delta f D\epsilon^s - t \Delta f D\eta^s - \mu_a \Delta f Dm_a^s - \mu_b \Delta f Dm_b^s - \text{etc.} > 0. \quad (518)$$

Nun ist $\Delta f D\eta^s$ die Zunahme der Entropie der ganzen Fläche und $-\Delta f D\eta^s$ daher die Zunahme der Entropie der beiden homogenen Massen. Gleicherweise sind $-\Delta f Dm_a^s$, $-\Delta f Dm_b^s$ etc. die Zunahmen der Mengen der Bestandtheile in diesen Massen. Der Ausdruck

$$-t \Delta f D\eta^s - \mu_a \Delta f Dm_a^s - \mu_b \Delta f Dm_b^s - \text{etc.}$$

[402] bedeutet demnach gemäss Gleichung (12) die Zunahme der Energie der beiden homogenen Massen und da $\Delta f D\epsilon^s$ die Zunahme der Energie der Fläche bedeutet, so drückt die obige Bedingung aus, dass die Zunahme der Gesamtenergie des Gebildes positiv ist. Dass wir nur die mögliche Bildung solcher Schichten in Betracht gezogen haben, welche zwischen den homogenen Massen sich im Gleichgewicht befinden können, kann den Schluss in Betreff der Stabilität der Schicht nicht ungünstig machen, denn um zu untersuchen, ob irgend ein Zustand des Gebildes weniger Energie haben kann, als der gegebene Zustand, brauchen wir nur den Zustand geringster Energie zu untersuchen, welcher offenbar ein Gleichgewichtszustand ist.

Wenn der Ausdruck (516) negative Werthe für eine unbegrenzt kleine Aenderung in der Beschaffenheit des Theil der Schicht annehmen kann, auf welche die Zeichen sich beziehen, so ist die Schicht offenbar unstabil.

Wenn der Ausdruck negative Werthe nur für endliche, nicht für unbegrenzt kleine Aenderungen in der Beschaffenheit dieses Theils der Schicht annimmt, so ist die Schicht praktisch unstabil¹⁾, d. h. würde eine derartige Aenderung in einem kleinen Theil der Schicht hervorgerufen, so würde diese Störung zu wachsen bestrebt sein. Es könnte aber nöthig sein, dass diese anfängliche Störung gleichfalls betreffs der Ausdehnung der Fläche, in welcher sie vor sich geht, einen endlichen Werth hat, denn wir können nicht annehmen, dass die thermodynamischen Beziehungen eines unbegrenzt kleinen Theils der Unstetigkeitsfläche unabhängig von den angrenzenden Theilen seien. Andererseits sind die Aenderungen, welche wir betrachtet haben, von der Beschaffenheit, dass jeder Theil der Schicht mit den homogenen Massen beiderseits im Gleichgewicht bleibt; und kann die Energie dieses Gebildes durch eine dieser Bedingung entsprechende endliche Aenderung vermindert werden, so kann sie es

¹⁾ Bezüglich des Sinnes dieses Ausdruckes vgl. S. 94.

wohl auch durch eine unbegrenzt kleine Aenderung, welche dieser Bedingung nicht entspricht. Wir müssen es demnach unentschieden lassen, ob die Schicht, welche in diesem Falle praktisch instabil ist, instabil oder nicht im strengen mathematischen Sinne dieses Ausdruckes ist.

Wir wollen eingehender die Bedingung der praktischen Unstabilität betrachten, bei welcher wir zwischen endlichen und verschwindenden Aenderungen nicht zu unterscheiden brauchen. Um zu ermitteln, ob der Ausdruck (516) negativ werden kann, brauchen wir nur den kleinsten Werth, dessen er fähig ist, zu betrachten. Wir schreiben ihn in der vollständigeren Form

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon^{s''} - \varepsilon^{s'} - t(\eta^{s''} - \eta^{s'}) - \mu_a(m_a^{s''} - m_a^{s'}) - \mu_b(m_b^{s''} - m_b^{s'}) - \text{etc.} \\ - \mu'_g(m_g^{s''} - m_g^{s'}) - \mu'_h(m_h^{s''} - m_h^{s'}) - \text{etc.}, \end{aligned} \right\} (519)$$

wo die einfachen und doppelten Striche die Grössen unterscheiden, welche [403] sich auf den ersten und zweiten Zustand der Schicht beziehen und die Buchstaben ohne Striche die Grössen bezeichnen, welche in beiden Zuständen dieselben Werthe haben. Das Differential dieses Ausdruckes geht, wenn die mit doppelten Strichen versehenen Grössen allein als veränderlich angesehen werden, und die Flächenausdehnung constant bleibt, mittelst (501) über in

$$(\mu_g'' - \mu_g') dm_g^{s''} + (\mu_h'' - \mu_h') dm_h^{s''} + \text{etc.}$$

Damit derselbe nicht negativ werden kann, müssen wir haben

$$\begin{aligned} \mu_g'' &= \mu_g', & \text{wenn nicht } m_g^{s''} &= 0, \\ \mu_h'' &= \mu_h', & \text{wenn nicht } m_h^{s''} &= 0. \end{aligned}$$

Vermöge dieser Beziehungen und der Gleichung (502) geht der Ausdruck (519), d. h. (516) über in

$$\sigma'' s = \sigma' s,$$

welcher positiv oder negativ sein wird, je nachdem

$$\sigma'' - \sigma' \tag{520}$$

positiv oder negativ ist.

Das heisst, wenn die Spannung der Schicht kleiner ist, als die jeder anderen, welche zwischen denselben homogenen Massen existiren kann (und daher dieselben Werthe von t , μ_a , μ_b , etc. hat) und welche ausserdem dieselben Werthe der Potentiale μ_g , μ_h , etc. besitzt, insofern sie die Stoffe enthält, auf welche diese sich beziehen, so ist die Schicht stabil. Dagegen wird die Schicht praktisch instabil sein, wenn irgend eine andere derartige Schicht eine kleinere Spannung hat. (Vgl. den Ausdruck (141), durch welchen die praktische Stabilität homogener Massen geprüft wird.)

Indessen ist es offenbar für die Stabilität der Unstetigkeitsfläche bezüglich Formänderungen nothwendig, dass der Werth der Oberflächenspannung positiv ist. Da wir ausserdem nach (502) für die Unstetigkeitsfläche haben

$$\varepsilon^s - t \eta^s - \mu_a m_a^s - \mu_b m_b^s - \text{etc.} - \mu_g m_g^s - \mu_h m_h^s - \text{etc.} = \sigma s,$$

und nach (93) für zwei homogene Massen

$$\varepsilon' - t \eta' + p v' - \mu_a m_a' - \mu_b m_b' - \text{etc.} = 0,$$

$$\varepsilon'' - t \eta'' + p v'' - \mu_a m_a'' - \mu_b m_b'' - \text{etc.} = 0,$$

so haben wir, wenn wir mit

$$\varepsilon, \eta, v, m_a, m_b, \text{etc.}, m_g, m_h, \text{etc.}$$

die gesammte Energie etc. einer zusammengesetzten aus zwei solchen homogenen, durch eine Unstetigkeitsfläche getrennten Massen bestehenden Masse bezeichnen, so erhalten wir durch Addition dieser Gleichungen

$$[404] \varepsilon - t \eta + p v - \mu_a m_a - \mu_b m_b - \text{etc.} - \mu_g m_g - \mu_h m_h - \text{etc.} = \sigma s.$$

Wenn nun der Werth von σ negativ ist, so wird der Werth der linken Seite dieser Gleichung mit zunehmendem σ abnehmen und kann somit dadurch abnehmend gemacht werden, dass man die Masse aus dünnen abwechselnden Schichten der beiden Arten homogener Massen bestehen lässt, welche wir betrachten. Für die auf diese Weise mögliche Abnahme giebt es bei einem gegebenen Werth von v keine Grenze, so lange die Gleichung anwendbar ist, d. h. so lange die so gebildeten Schichten die Eigenschaften solcher Körper in Masse besitzen. Es kann aber leicht gezeigt werden (wie in einem ähnlichen Falle S. 93 und 94), dass wenn die Werthe von

$$t, p, \mu_a, \mu_b, \text{etc.}, \mu_g, \mu_h, \text{etc.},$$

als unveränderlich angesehen werden, während

$$\varepsilon, \eta, m_a, m_b, \text{etc.}, m_g, m_h, \text{etc.}$$

veränderlich sind, und durch irgend einen Körper vom gegebenen Volum v bestimmt werden, dass alsdann die linke Seite dieser Gleichung nicht einen unbegrenzten negativen Werth haben kann, und deshalb einen möglichst kleinen Werth annehmen muss, wenn überhaupt ein Werth negativ ist, d. h. wenn σ negativ ist.

Der $\varepsilon, \eta, \text{etc.}$ bestimmende Körper, welcher dem Ausdruck diesen kleinsten Werth ertheilt, wird offenbar wesentlich homogen sein. Mit Rücksicht auf die Bildung eines solchen Körpers wird das aus beiden homogenen Massen und der Unstetigkeitsfläche mit negativer Spannung wegen (53) praktisch unstabil sein (vgl. auch S. 95), wenn die Unstetigkeitsfläche sehr gross ist, so dass sie das erforder-

liche Material ohne wesentliche Aenderung der Werthe der Potentiale liefern kann. (Diese Einschränkung fällt weg, wenn alle Bestandtheile in den homogenen Massen vorkommen.) Somit sind in einem Gebilde, welches die Bedingung der praktischen Stabilität bezüglich der möglichen Bildung aller Arten homogener Massen erfüllt, negative Spannungen in den Unstetigkeitsflächen nothwendig ausgeschlossen.

Wir betrachten nunmehr die Bedingung, welche wir durch Anwendung von (516) auf unbegrenzt kleine Aenderungen erhalten. Die Gleichung kann wie früher auf die Form (519) entwickelt und dann durch die Gleichung (502) auf die Gestalt

$$s(\sigma'' - \sigma') + m_g^{s''}(\mu_g'' - \mu_g') + m_h^{s''}(\mu_h'' - \mu_h') + \text{etc.}$$

reducirt werden. Dass der Werth dieses Ausdruckes positiv ist, wenn die Grössen durch zwei Schichten bestimmt werden, welche unbegrenzt wenig verschieden sind, ist eine nothwendige Bedingung der Stabilität derjenigen Schicht, auf welche sich die einfachen [405] Striche beziehen. Ist aber die eine Schicht stabil, so wird es die andere im Allgemeinen auch sein, und die Unterscheidung der Schichten, was ihre Stabilität anlangt, gewinnt nur an der Grenze der Stabilität Bedeutung. Wenn alle Schichten für alle Werthe von μ_g , μ_h , etc. stabil sind, oder alle innerhalb gewisser Grenzen, so ist einleuchtend, dass der Werth des Ausdruckes positiv sein muss, wenn die Grössen durch irgendwelche zwei unbegrenzt wenig verschiedene Schichten innerhalb derselben Grenzen bestimmt werden. Für solche collectiven Bestimmungen der Stabilität kann die Bedingung geschrieben werden

$$\begin{aligned} & -s \Delta \sigma - m_g^s \Delta \mu_g - m_h^s \Delta \mu_h - \text{etc.} > 0 \\ \text{oder} & \Delta \sigma < -F_g \Delta \mu_g - F_h \Delta \mu_h - \text{etc.} \end{aligned} \quad (521)$$

Aus dem Vergleich dieser Formel mit (508) geht hervor, dass innerhalb der Grenzen der Stabilität der zweite Differentialcoefficient und die höheren der Spannung als Function der Potentiale der Stoffe, welche nur in der Unstetigkeitsfläche vorhanden sind (während die Potentiale der in den homogenen Massen vorhandenen Stoffe, und die Temperatur constant sind) den Bedingungen genügen, denen zufolge die Spannung ein Maximum wird, wenn die nothwendigen Bedingungen bezüglich des ersten Differentialcoefficienten erfüllt sind.

In der vorstehenden Untersuchung der Stabilität wurde die Unstetigkeitsfläche als eben vorausgesetzt. In diesem Falle kann keine Tendenz zur Aenderung der Form der Fläche vorhanden sein, da die Spannung als positiv vorausgesetzt ist. Wir gehen nunmehr zur Betrachtung von Aenderungen über, welche in Bewegungen und Formänderungen der Spannungsfläche bestehen, oder mit solchen verbunden

sind; zunächst nehmen wir an, sie sei und bleibe kugelförmig und überall gleichartig.

Damit das Gleichgewicht einer kugelförmigen Masse, die völlig von einer unbegrenzt grossen Masse von abweichender Beschaffenheit umgeben ist, neutral in Bezug auf Aenderungen von r , den Kugelradius, bleibt, ist offenbar nothwendig, dass Gleichung (500), welche hier geschrieben werden mag

$$2\sigma = r(p' - p'') \quad (522)$$

ebenso wie die anderen Gleichgewichtsbedingungen ihre Geltung für wechselnde Werthe von r behalten. Daher ist es für einen Gleichgewichtszustand, welcher sich an der Grenze zwischen Stabilität und Unstabilität befindet, nothwendig, dass die Gleichung

$$2d\sigma = (p' - p'')dr + rdp'$$

erfüllt ist, wenn die Beziehungen zwischen $d\sigma$, dp' und dr aus den Fundamentalgleichungen unter der Annahme bestimmt sind, dass [406] die Gleichgewichtsbedingungen bezüglich der Temperatur und der Potentiale erfüllt bleiben. (Die Differentialcoefficienten in den folgenden Gleichungen sind alle unter dieser Voraussetzung zu bestimmen.) Wenn ferner

$$r \frac{dp'}{dr} < 2 \frac{d\sigma}{dr} - p' + p'', \quad (523)$$

d. h. wenn der Druck der inneren Masse mit zunehmendem Radius weniger schnell zunimmt (oder schneller abnimmt), als zur Erhaltung des neutralen Gleichgewichts erforderlich ist, so ist das Gleichgewicht stabil. Ist aber

$$r \frac{dp'}{dr} > 2 \frac{d\sigma}{dr} - p' + p'', \quad (524)$$

so ist das Gleichgewicht unstabil. Im letzten Falle, dass

$$r \frac{dp'}{dr} = 2 \frac{d\sigma}{dr} - p' + p'', \quad (525)$$

ist, sind natürlich weitere Bedingungen erforderlich, um absolut zu bestimmen, ob das Gleichgewicht stabil oder unstabil ist, doch wird im Allgemeinen das Gleichgewicht stabil für eine Aenderung in einer Richtung und unstabil für eine Aenderung in der entgegengesetzten Richtung sein, und ist daher als unstabil anzusehen. Somit können wir daher im Allgemeinen (523) die Bedingung der Stabilität nennen.

Wenn die innere Masse und die Unstetigkeitsfläche ausschliesslich aus solchen Stoffen gebildet ist, welche Bestandtheile der äusseren

Masse sind, so kann p' und σ sich nicht ändern und das Gleichgewicht ist bei Erfüllung der Bedingung (524) unstabil.

Enthält aber entweder die innere homogene Masse oder die Unstetigkeitsfläche Stoffe, welche nicht Bestandtheile der umgebenden Masse sind, so kann das Gleichgewicht stabil sein. Ist nun ein derartiger Stoff vorhanden, und wir bezeichnen die Dichten und das Potential mit γ_1' , F_1 und μ_1 , so geht die Gleichgewichtsbedingung (523) in die Gestalt über

$$\left(r \frac{dp'}{d\mu_1} - 2 \frac{d\sigma}{d\mu_1} \right) \frac{d\mu_1}{dr} < p'' - p',$$

oder nach (98) und (508)

$$(r \gamma_1 + 2 F_1) \frac{d\mu_1}{dr} < p'' - p'. \quad (526)$$

In diesen Gleichungen und allen, welche bei der Untersuchung dieses Falles noch folgen, sind die Temperatur und die Potentiale μ_2 , μ_3 etc. als constant anzusehen. Nun muss aber

$$\gamma_1 v' + F_1 s$$

[407], welches die Gesamtmenge des durch ${}_1$ bezeichneten Stoffes ist, constant sein. Dies ist offenbar gleich

$$\frac{4}{3} \pi r^3 \gamma_1' + 4 \pi r^2 F_1.$$

Dividiren wir durch 4π und differenziren, so erhalten wir

$$(r^2 \gamma_1' + 2 r F_1) dr + \frac{4}{3} r^3 d\gamma_1' + r^2 dF_1 = 0,$$

oder, da γ_1' und F_1 Functionen von μ_1 sind,

$$(r \gamma_1' + 2 F_1) dr + \left(\frac{r^2}{3} \frac{d\gamma_1'}{d\mu_1} + r \frac{dF_1}{d\mu_1} \right) d\mu_1 = 0. \quad (527)$$

Durch diese Gleichung wird die Gleichgewichtsbedingung auf die Gestalt gebracht

$$\frac{(r \gamma_1' + 2 F_1)^2}{\frac{r^2}{3} \frac{d\gamma_1'}{d\mu_1} + r \frac{dF_1}{d\mu_1}} > p' - p''. \quad (528)$$

Eliminiren wir r durch die Gleichung (522), so haben wir

$$\frac{\left(\frac{\gamma_1'}{p' - p''} + \frac{F_1}{\sigma} \right)^2}{\frac{1}{3(p' - p'')} \frac{d\gamma_1'}{d\mu_1} + \frac{1}{2\sigma} \frac{dF_1}{d\mu_1}} > 1. \quad (529)$$

Sind p' und σ als Functionen von t , μ_1 , μ_2 etc. bekannt, so können wir die linke Seite dieser Bedingung als Function derselben Veränder-

lichen nebst p'' ausdrücken. Dies ermöglicht uns, für einen gegebenen Zustand der äusseren Masse die Werthe von μ_1 zu bestimmen, welche das Gleichgewicht stabil oder unstabil machen.

Befindet sich der Bestandtheil, auf welchen γ' und F_1 sich beziehen, ausschliesslich in der Unstetigkeitsfläche, so geht die Gleichgewichtsbedingung über in

$$\frac{F_1^2}{\sigma} \frac{d\mu_1}{dF_1} > \frac{1}{2}. \quad (530)$$

Da $F_1 = -\frac{d\sigma}{d\mu_1}$,

können wir auch schreiben

$$\frac{F_1}{\sigma} \frac{d\sigma}{dF_1} < -\frac{1}{2}, \text{ oder } \frac{d \log \sigma}{d \log F_1} < -\frac{1}{2}. \quad (531)$$

Ist dagegen $F_1 = 0$ und $\frac{dF_1}{d\mu_1} = 0$, so reducirt sich die Gleichgewichtsbedingung auf

$$\frac{3\gamma_1'^2}{p' - p''} \frac{d\mu_1}{d\gamma_1'} > 1. \quad (532)$$

Da $\gamma_1' = \frac{dp'}{d\mu_1}$,

so können wir auch schreiben

$$\frac{\gamma_1'}{p' - p''} \frac{dp'}{d\gamma_1'} > \frac{1}{3}, \text{ oder } \frac{d \log (p' - p'')}{d \log \gamma_1'} > \frac{1}{3}. \quad (533)$$

[408] Wenn r gross ist, so wird dies eine gute Annäherung für beliebige Werthe von F_1 sein, ausser γ_1' ist sehr klein. Die beiden besonderen Bedingungen (531) und (533) können durch sehr elementare Betrachtungen abgeleitet werden.

Aehnliche Bedingungen der Stabilität ergeben sich, wenn mehrere Stoffe in der inneren Masse oder in der Unstetigkeitsfläche vorhanden sind, welche nicht Bestandtheile der umgebenden Masse sind. In diesem Falle haben wir statt (526) eine Bedingung von der Form

$$(r\gamma_1' + 2F_1) \frac{d\mu_1}{dr} + (r\gamma_2' + 2F_2) \frac{d\mu_2}{dr} + \text{etc.} < p'' - p', \quad (534)$$

woraus $\frac{d\mu_1}{dr}$, $\frac{d\mu_2}{dr}$, etc. eliminirt werden können mittelst Gleichungen, die aus den Bedingungen folgt, dass die Summen

$$\gamma_1' v' + F_1 s, \gamma_2' v' + F_2 s, \text{ etc.}$$

constant sein müssen.

Nahezu dasselbe Verfahren kann auf die folgende Aufgabe angewendet werden. Zwei verschiedene homogene Flüssigkeiten seien durch eine Scheidewand mit einer kreisförmigen Oeffnung getrennt. Ihre Volume sollen sich nicht ändern können ausser durch die Bewegung der Unstetigkeitsfläche, welche den Rändern der Scheidewand anhaftet. Es ist die Stabilität oder Unstabilität dieser im Gleichgewicht befindlichen Fläche zu bestimmen.

Die aus (522) abgeleitete Stabilitätsbedingung kann in diesem Falle geschrieben werden

$$r \frac{d(p' - p'')}{dv'} < 2 \frac{d\sigma}{dv'} - (p' - p'') \frac{dr}{dv'}, \quad (535)$$

wo die Grössen, welche sich auf die concave Seite der Spannungsfläche beziehen, durch einen einzelnen Strich bezeichnet sind.

Sind beide Massen unbegrenzt gross, oder ist eine von ihnen, welche alle Bestandtheile des Gebildes enthält, unbegrenzt gross, so ist $p' - p''$ und σ constant, und die Bedingung reducirt sich auf

$$\frac{dr}{dv'} < 0.$$

Das Gleichgewicht wird somit stabil oder unstabil sein, je nachdem die Spannungsfläche kleiner oder grösser ist, als eine Halbkugel.

Kehren wir zu der allgemeinen Aufgabe zurück und bezeichnen mit x den Theil der Achse der kreisförmigen Oeffnung, welcher zwischen dem Mittelpunkt dieser Oeffnung und der Unstetigkeitsfläche liegt, mit R den Radius der Oeffnung und mit V' den Werth von v' , wenn die Spannungsfläche eben ist, so haben wir die geometrischen Beziehungen

$$\begin{aligned} R^2 &= 2rx - x^2 \\ v^1 &= V^1 + \frac{2}{3}\pi r^2 x - \frac{1}{3}\pi R^2 (r - x) \\ &= V^1 + \pi r x^2 - \frac{1}{3}\pi x^3. \end{aligned}$$

[409] Durch Differenziren erhalten wir

$$(r - x) dx + x dr = 0$$

und

$$dv' = \pi x^2 dr + (2\pi r x - \pi x^2) dx$$

woraus

$$(r - x) dv' = -\pi r x^2 dr. \quad (536)$$

Mittelst dieser Beziehung kann die Bedingung der Stabilität auf die Gestalt

$$\frac{dp'}{dv'} - \frac{dp''}{dv'} - \frac{2 d\sigma}{r dv'} < (p' - p'') \frac{r - x}{\pi r^2 x^2}. \quad (537)$$

Wir nehmen nun an, dass die Temperatur und ausser μ_1 alle Potentiale als constant anzusehen sind. Dies wird der Fall sein, wenn eine der homogenen Massen sehr gross sind und alle Bestandtheile

des Gebildes ausser einem enthält, und in der Unstetigkeitsfläche sich ein einzelner Stoff befindet, welcher nicht Bestandtheil einer der Massen ist, ebenso, wenn das ganze Gebilde nur einen Bestandtheil enthält, und an seiner Oberfläche einer constanten Temperatur ausgesetzt ist. Die Bedingung (537) reducirt sich durch (98) und (508) auf die Form

$$\left(\gamma_1' - \gamma_1'' + \frac{2\Gamma_1}{r}\right) \frac{d\mu_1}{dv'} < (p' - p'') \frac{r-x}{\pi r^2 x^2}. \quad (538)$$

Nun ist aber $\gamma_1' v' + \gamma_1'' v_1'' + \Gamma_1 s$ (die Gesamtmenge des durch γ_1 bezeichneten Bestandtheils) constant; da ferner $dv'' = -dv'$ und $ds = \frac{2}{r} dv'$

so folgt

$$\left(v' \frac{d\gamma_1'}{d\mu_1} + v'' \frac{d\gamma_1''}{d\mu_1} + s \frac{d\Gamma_1}{d\mu_1}\right) d\mu_1 + \left(\gamma_1' - \gamma_1'' + \frac{2\Gamma_1}{r}\right) dv' = 0. \quad (539)$$

Durch diese Gleichung gelangt die Bedingung der Stabilität auf die Form

$$\frac{\left(\gamma_1' - \gamma_1'' + \frac{2\Gamma_1}{r}\right)^2}{v' \frac{d\gamma_1'}{d\mu_1} + v'' \frac{d\gamma_1''}{d\mu_1} + s \frac{d\Gamma_1}{d\mu_1}} > (p' - p'') \frac{x-r}{\pi x^2 r^2}. \quad (540)$$

Wenn der mit γ_1 bezeichnete Stoff ein Bestandtheil beider homogenen Massen ist, so können die Werthe $\frac{2\Gamma_1}{r}$ und $s \frac{d\Gamma_1}{d\mu_1}$ im Allgemeinen vernachlässigt werden. Ist er von keiner der beiden Massen ein Bestandtheil, so können offenbar die Werthe $\gamma_1', \gamma_1'', v' \frac{d\gamma_1'}{d\mu_1}, v'' \frac{d\gamma_1''}{d\mu_1}$ fortgelassen werden; auf den Fall, dass der Stoff sich über die Scheidewand verbreitet, welche die homogenen Massen trennt, kann die Formel aber nicht angewendet werden.

[410] In dem eben erörterten Falle wurde das Problem der Stabilität bestimmter Spannungsflächen durch die Betrachtung des Falles neutralen Gleichgewichts gelöst, indem eine Bedingung des neutralen Gleichgewichts die Gleichung für die Grenze der Stabilität ergab. Aufgaben von allgemeinerer Beschaffenheit können aber eine allgemeinere Behandlungsweise beanspruchen.

Es möge verlangt werden, die Stabilität oder Instabilität eines flüssigen Gebildes in einem gegebenen Gleichgewichtszustande zu ermitteln, wenn Bewegungen der Spannungsfläche und begleitende Aenderungen stattfinden sollen. Vorausgesetzt wird, dass die Bedingungen der inneren Stabilität der einzelnen homogenen Massen be-

friedigt sind, sowie diejenigen Stabilitätsbedingungen für Unstetigkeitsflächen, welche sich auf kleine Theile dieser Flächen nebst den angrenzenden Massen beziehen. (Die hier vorausgesetzten Stabilitätsbedingungen sind theilweise schon erörtert worden, theilweise werden sie weiterhin erörtert werden.) Die Grundgleichungen für alle im Gebilde vorhandenen Massen und Flächen sollen als bekannt vorausgesetzt sein. Bei der Anwendung der allgemeinen Kriterien der Stabilität, welche auf S. 68 gegeben sind, begegnen wir der folgenden Schwierigkeit.

Die Frage nach der Stabilität des Gebildes soll durch die Betrachtung von Zuständen des Gebildes bestimmt werden, welche kleine Abänderungen von dem Zustande sind, dessen Stabilität in Frage steht. Diese abgeänderten Zustände des Gebildes sind im Allgemeinen nicht Gleichgewichtszustände, und die durch die Grundgleichungen ausgedrückten Beziehungen können hier ungültig werden. Ja noch mehr: versuchen wir, einen abgeänderten Zustand durch geänderte Werthe der Grössen, welche den Anfangszustand beschreiben, darzustellen, so stellen diese Werthe, wenn sie mit dem Gleichgewicht unverträglich sind, möglicherweise überhaupt keinen bestimmten Zustand dar. Wenn daher die Phasen zweier zusammengrenzender homogener Massen bestimmt sind, so ist die Beschaffenheit der Unstetigkeitsfläche vollkommen bestimmt, wenn die Phasen allen Gleichgewichtsbedingungen genügen (und die Unstetigkeitsfläche keinen weiteren Bestandtheil enthält); entsprechen die Phasen aber nicht allen Gleichgewichtsbedingungen, so ist die Beschaffenheit der Unstetigkeitsfläche nicht allein unbestimmt, sondern unbestimmbar durch besondere Werthe derjenigen Grössen, die wir zum Ausdruck der Beschaffenheit der im Gleichgewicht befindlichen Unstetigkeitsflächen benutzt haben. Sind beispielsweise die Temperaturen der angrenzenden homogenen Massen verschieden, so können wir den Wärmezustand der Unstetigkeitsfläche nicht bestimmen, indem wir ihr irgend eine besondere Temperatur zuschreiben. Es würde [411] nothwendig sein, das Gesetz zu wissen, nach welchem die Temperatur von einem Werthe zum anderen übergeht. Und wäre dies bekannt, so könnten wir es nicht zur Bestimmung der anderen Grössen benutzen, ausser wenn die Aenderung der Temperatur so allmählich erfolgt, dass wir an jedem Punkte den thermodynamischen Zustand als unbeeinflusst durch die Temperatur in seiner Nachbarschaft ansehen können. Zwar besitzen wir ebensowenig im Falle des Gleichgewichts Kenntniss von den Gesetzen, nach denen sich zwischen den beiden Phasen in der Unstetigkeitsfläche die Grössen ändern, welche in beiden Phasen ver-

schieden sind, wie die Dichtigkeiten der Bestandtheile, doch diese sind, obwohl wir sie nicht kennen, vollständig durch die Beschaffenheit der in Berührung stehenden Phasen bestimmt, so dass bei der Definition der Grössen, welche wir bezüglich solcher Unstetigkeitsflächen anzuwenden Anlass haben, keine Unbestimmtheit veranlasst ist.

Es ist zu bemerken, dass wir gewisse Differentialgleichungen, besonders (497) aufgestellt haben, in welchen nur der erste Zustand nothwendig ein Gleichgewichtszustand ist. Solche Gleichungen können als Feststellung bestimmter Eigenschaften von Zuständen angesehen werden, welche sich an der Grenze der Gleichgewichtszustände befinden. Jedoch sind dies Eigenschaften, welche nur gelten, wenn wir Grössen vernachlässigen, die den Quadraten derjenigen Grössen proportional sind, welche das Mass der Abweichung des Gebildes vom Gleichgewicht darstellen. Solche Gleichungen sind demnach zwar ausreichend, die Bedingungen des Gleichgewichts zu bestimmen, sie reichen aber nicht zur Ermittlung der Bedingungen der Stabilität aus.

Wir können indessen das folgende Verfahren benutzen, um in einem Falle, wie der beschriebene, die Frage der Stabilität zu entscheiden.

Neben dem wirklichen Gebilde, dessen Stabilität in Frage steht, nehmen wir ein anderes Gebilde an, dem wir in seinem Anfangszustande die gleichen homogenen Massen und Unstetigkeitsflächen zuschreiben wollen, welche dem wirklichen Gebilde zukommen. Ebenso nehmen wir an, dass die homogenen Massen und die Unstetigkeitsflächen dieses Gebildes, welches wir das imaginäre nennen wollen, dieselben Grundgleichungen besitzen, wie das wirkliche Gebilde. Das imaginäre Gebilde soll von dem wirklichen insofern verschieden sein, dass die Veränderungen seines Zustandes auf solche eingeschränkt sind, durch welche die Bedingungen des Gleichgewichts bezüglich der Temperatur und der Potentiale nicht verletzt werden, und dass die Grundgleichungen der Unstetigkeitsfläche für diese veränderten Zustände Geltung behalten, wenn auch die Gleichgewichtsbedingung nicht erfüllt ist, welche durch die Gleichung (500) ausgedrückt ist.

Bevor wir weiter gehen, müssen wir entscheiden, ob wir die Frage der Stabilität unter der Bedingung constanter äusserer Temperatur, oder unter der Bedingung, dass kein Uebergang von [412] Wärme von oder zu äusseren Körpern erfolgt, und im Allgemeinen, welchen äusseren Einflüssen das Gebilde unterworfen sein soll. Es wird bequem sein, anzunehmen, dass das Aeussere des Gebildes festgelegt ist, und weder Materie noch Wärme durchgehen kann. Andere Fälle

können leicht auf diesen zurückgeführt, oder in einer völlig analogen Weise behandelt werden.

Ist nun das wirkliche Gebilde in dem gegebenen Zustande unstabil, so muss ein etwas abgeänderter Zustand bestehen, in welchem die Energie kleiner ist, während die Entropie und die Mengen der Bestandtheile dieselben sind, wie im gegebenen Zustande, und das Aeussere des Gebildes unverändert bleibt. Nun kann leicht gezeigt werden, dass der gegebene Zustand des Gebildes dadurch stabil gemacht werden kann, dass man die Unstetigkeitsflächen zwingt, durch bestimmte, in den ungeänderten Flächen liegende Linien zu gehen. Wenn daher die Unstetigkeitsflächen gezwungen sind, durch entsprechende feste Linien in den zu dem abgeänderten Zustande gehörigen Unstetigkeitsflächen zu gehen, so muss für ein derartig gezwängtes Gebilde ein Zustand stabilen Gleichgewichts vorhanden sein, welcher unendlich wenig von dem des Gebildes abweicht, dessen Gleichgewicht in Frage steht, und welches gleiche Entropie, gleiche Mengen der Bestandtheile und gleiches Aeussere besitzen wird, wie dieses, nur weniger Energie. Das imaginäre Gebilde wird einen ähnlichen Zustand besitzen, da das wirkliche und das imaginäre Gebilde in Betreff der Zustände nicht verschieden sind, welche allen Bedingungen des Gleichgewichts für jede Unstetigkeitsfläche entsprechen. Das heisst, das imaginäre Gebilde besitzt einen Zustand, welcher unbegrenzt wenig von dem gegebenen abweicht, und dieselbe Entropie, dieselben Mengen der Bestandtheile und dasselbe Aeussere, jedoch weniger Energie hat.

Hat umgekehrt das imaginäre Gebilde einen solchen Zustand, wie er eben beschrieben wurde, so hat das wirkliche gleichfalls einen solchen. Dies kann gezeigt werden, indem man gewisse Linien in den Unstetigkeitsflächen des imaginären Gebildes im Zustande geringer Energie festlegt, und dann die Energie unter diesen Bedingungen ein Minimum werden lässt. Der auf diese Weise bestimmte Zustand genügt allen Bedingungen des Gleichgewichts für jede Unstetigkeitsfläche, und das wirkliche Gebilde wird daher einen entsprechenden Zustand besitzen, in welchem die Entropie, die Mengen der Bestandtheile und das Aeussere dieselben sein werden, wie im gegebenen Zustande, nur die Energie geringer.

Wir können demnach bestimmen, ob das gegebene Gebilde unstabil ist oder nicht, indem wir das allgemeine Kriterium der Unstabilität (7) auf das imaginäre Gebilde anwenden.

Ist das Gebilde nicht unstabil, so ist das Gleichgewicht entweder stabil oder neutral. Offenbar können wir in Beziehung auf das ima-

ginäre Gebilde ermitteln, welcher von beiden Fällen vorliegt, da die Bestimmung von Gleichgewichtszuständen abhängt, für welche das wirkliche und das imaginäre [413] Gebilde nicht verschieden sind. Wir können demnach bestimmen, ob das Gleichgewicht des gegebenen Gebildes stabil, neutral oder unstabil ist, indem wir die Kriterien (3) bis (7) auf das imaginäre System anwenden.

Das erhaltene Ergebniss kann folgendermassen ausgesprochen werden: — Bei der Anwendung der Kriterien des stabilen, neutralen und unstabilen Gleichgewichts auf ein flüssiges Gebilde, welches im Gleichgewicht ist, und dessen sämtliche kleinen Theile einzeln genommen stabil sind, können wir das Gebilde als unter dem Zwang befindlich ansehen, den Bedingungen des Gleichgewichts bezüglich der Temperatur und der Potentiale zu genügen, und als den durch die Grundgleichungen für die Massen und Flächen ausgedrückten Beziehungen genügend, selbst wenn die Gleichgewichtsbedingung bezüglich des Druckes (Gleichung (500)) nicht befriedigt ist.

Aus diesem Prinzip in Verbindung mit Gleichung (501) und (86) folgt unmittelbar, dass in einem stabilen Gebilde jede Spannungsfläche eine Fläche kleinsten Inhaltes für constante Werthe der Volume, welche sie theilt, sein muss, wenn die anderen Begrenzungsflächen dieser Volume sowie der Umfang der Spannungsfläche als fest angesehen werden; dass in einem Gebilde in neutralem Gleichgewicht jede Spannungsfläche eine so geringe Ausdehnung haben wird, als sie durch irgendwelche kleine Bewegungen unter den gleichen Einschränkungen nur erreichen kann; und dass beim Aufsuchen der übrigen Bedingungen des stabilen oder neutralen Gleichgewichtes, wenn jene Bedingungen befriedigt sind, es nur nöthig ist, solche Aenderungen der Spannungsflächen zu betrachten, welche ähnliche Eigenschaften bezüglich der geänderten Volume und Umfänge ergeben.

Wir können die oben dargelegte Methode durch Anwendung derselben auf eine Aufgabe erläutern, welche nur wenig von einer bereits nach einem anderen Verfahren behandelten verschieden ist (S. 288, 289). Es wird verlangt, die Bedingungen der Stabilität für ein im Gleichgewicht befindliches Gebilde zu ermitteln, welches aus zwei verschiedenen homogenen Massen besteht, welche sich in einer Unstetigkeitsfläche mit unveränderlichem Umfang berühren; das Aeussere des ganzen Gebildes ist starr und für Wärme nicht durchdringlich.

Um zu bestimmen, was zur Stabilität neben der Bedingung der kleinsten Ausdehnung für die Spannungsfläche erforderlich ist, brauchen wir nur die veränderten Spannungsflächen zu betrachten, welche der-

selben Bedingung genügen. Wir können somit die Spannungsfläche als durch v' , das Volum einer der homogenen Massen bestimmt ansehen. Nun wird der Zustand des Gebildes offenbar vollständig durch die Lage der Spannungsfläche, die Temperatur und die Potentiale bestimmt sein, wenn die Entropie und die Mengen der Bestandtheile veränderlich wären, und daher muss, da die Entropie und die Mengen der Bestandtheile constant sind, der Zustand des Gebildes vollständig durch die Lage der Spannungsfläche bestimmt sein. Wir können daher [414] alle Grössen, die sich auf das Gebilde beziehen, als Functionen von v' ansehen und die Bedingung der Stabilität kann geschrieben werden

$$\frac{d\varepsilon}{dv'} dv' + \frac{1}{2} \frac{d^2\varepsilon}{dv'^2} dv'^2 + \text{etc.} > 0$$

wo ε die gesammte Energie des Gebildes bedeutet. Nun erfordern die Gleichgewichtsbedingungen, dass

$$\frac{d\varepsilon}{dv'} = 0$$

und die allgemeine Bedingung der Stabilität ist sonach

$$\frac{d^2\varepsilon}{dv'^2} > 0. \quad (541)$$

Schreiben wir nun ε' , ε'' für die Energien der beiden Massen und ε^s für die der Fläche, so haben wir nach (86) und (501), da die Gesamtentropie und die Gesamtmengen der Bestandtheile constant sind

$$d\varepsilon = d\varepsilon' + d\varepsilon'' + d\varepsilon^s = -p' dv' - p'' dv'' + \sigma ds$$

oder da $dv'' = -dv$

$$\frac{d\varepsilon}{dv'} = -p' + p'' + \sigma \frac{ds}{dv'}. \quad (542)$$

Hieraus folgt

$$\frac{d^2\varepsilon}{dv'^2} = -\frac{dp'}{dv'} + \frac{dp''}{dv'} + \frac{d\sigma}{dv'} \frac{ds}{dv'} + \sigma \frac{d^2s}{dv'^2} \quad (543)$$

und die Bedingung der Stabilität kann geschrieben werden

$$\sigma \frac{d^2s}{dv'^2} > \frac{dp'}{dv'} - \frac{dp''}{dv'} - \frac{d\sigma}{dv'} \frac{ds}{dv'}. \quad (544)$$

Vereinfachen wir nunmehr die Aufgabe durch die Annahme wie im ähnlichen Falle S. 288, dass wir die Aenderungen der Temperatur und aller Potentiale mit Ausnahme eines vernachlässigen können, so reducirt sich die Bedingung auf

$$\sigma \frac{d^2s}{dv'^2} > \left(\gamma_1' - \gamma_1'' + F_1 \frac{ds}{dv'} \right) \frac{d\mu_1}{dv'}. \quad (545)$$

Die Gesamtmenge des durch μ_1 bezeichneten Stoffes ist

$$\gamma_1' v' + \gamma_1'' v'' + F_1 s.$$

Setzen wir diese constant, so haben wir

$$\left(\gamma_1' - \gamma_1'' + F_1 \frac{ds}{dv'} \right) dv' + \left(v' \frac{d\gamma_1'}{d\mu_1} + v'' \frac{d\gamma_1''}{d\mu_1} + s \frac{dF_1}{d\mu_1} \right) d\mu_1 = 0. \quad (546)$$

Dadurch wird die Gleichgewichtsbedingung auf die Gestalt reducirt

$$\sigma \frac{d^2s}{dv'^2} > - \frac{\left(\gamma_1' - \gamma_1'' + F_1 \frac{ds}{dv'} \right)^2}{v \frac{d\gamma_1'}{d\mu_1} + v'' \frac{d\gamma_1''}{d\mu_1} + s \frac{dF_1}{d\mu_1}}, \quad (547)$$

[415] wo $\frac{ds}{dv'}$ und $\frac{d^2s}{dv'^2}$ aus der Gestalt der Spannungsfläche durch rein geometrische Betrachtungen und die anderen Differentialcoefficienten aus den Grundgleichungen der homogenen Massen und der Unstetigkeitsfläche zu bestimmen sind. Hieraus kann die Bedingung (540) leicht als spezieller Fall abgeleitet werden.

Die Bedingung der Stabilität bezüglich einer Bewegung der Unstetigkeitsflächen gestattet einen sehr einfachen Ausdruck, wenn wir die Temperatur und die Potentiale als constant behandeln können. Dies wird der Fall sein, wenn eine oder mehrere der homogenen Massen, welche alle vorhandenen Bestandtheile enthält, als unbegrenzt gross angesehen werden können, während die Unstetigkeitsfläche endlich ist. Denn schreiben wir $\Sigma \mathcal{A} \varepsilon$ für die Summe der Aenderungen der Energie in den verschiedenen homogenen Massen, und $\Sigma \mathcal{A} \varepsilon^s$ für die Summe der Energieänderungen der verschiedenen Unstetigkeitsflächen, so kann die Bedingung der Stabilität geschrieben werden

$$\Sigma \mathcal{A} \varepsilon + \Sigma \mathcal{A} \varepsilon^s > 0, \quad (548)$$

wobei die Gesamtentropie und die Gesamtmengen der Bestandtheile constant bleiben. Die zu betrachtenden Aenderungen sind verschwindend, aber das Zeichen \mathcal{A} bedeutet, wie stets in dieser Abhandlung, dass der Ausdruck ohne Vernachlässigung von Unendlichkleinem höherer Ordnung aufzufassen ist. Da die Temperatur und die Potentiale merklich constant sind, so wird dasselbe von den Drucken und Oberflächenspannungen gelten, und wir erhalten durch Integration von (86) und (501) für jede der homogenen Massen

$$\mathcal{A} \varepsilon = t \mathcal{A} \eta - p \mathcal{A} v + \mu_1 \mathcal{A} m_1 + \mu_2 \mathcal{A} m_2 + \text{etc.},$$

und für jede Unstetigkeitsfläche

$$\Delta \epsilon^s = t \Delta \gamma^s + \sigma \Delta s + \mu_1 \Delta m_1^s + \mu_2 \Delta m_2^s + \text{etc.}$$

Diese Gleichung wird für endliche Differenzen gültig sein, wenn t , p , σ , μ_1 , μ_2 , etc. constant sind, und wird daher unter derselben Einschränkung für verschwindende Differenzen ohne Vernachlässigung der Unendlichkleinen höherer Ordnung gelten. Durch Einsetzung dieser Werthe geht die Bedingung der Stabilität in die Form über

$$-\Sigma(p\Delta v) + \Sigma(\sigma\Delta s) > 0,$$

oder

$$\Sigma(p\Delta v) - \Sigma(\sigma\Delta s) < 0. \quad (549)$$

Das ist: die Summe der Produkte der Volume der Massen mit ihren Drucken vermindert um die Summe der Produkte der Inhalte der Unstetigkeitsflächen mit ihren Spannungen muss ein Maximum sein. Dies ist eine rein geometrische Bedingung, da die Drucke und Spannungen [416] constant sind. Diese Bedingung ist von Interesse, weil sie immer zur Stabilität bezüglich der Bewegungen der Unstetigkeitsflächen ausreichend ist. Denn jedes Gebilde kann dadurch auf die beschriebene Beschaffenheit gebracht werden, dass man gewisse Theile desselben (erforderlichenfalls durch enge Röhren) mit grossen Massen von angemessener Temperatur und Potentialen in Verbindung setzt. Dies kann ohne Einführung neuer beweglicher Unstetigkeitsflächen geschehen. Die Bedingung (549) ist daher in ihrer Anwendung auf das geänderte Gebilde dieselbe, wie in der Anwendung auf das ursprüngliche. Sie ist aber für die Stabilität des geänderten Gebildes ausreichend, und daher auch ausreichend, wenn wir dessen Freiheit durch Aufhebung der Verbindungen mit den angehängten Theilen einschränken, und daher schliesslich für die Stabilität des ursprünglichen Gebildes ausreichend.

Ueber die Möglichkeit der Bildung einer Flüssigkeit von verschiedener Phase innerhalb einer homogenen Flüssigkeit.

Das Studium der Unstetigkeitsflächen wirft ein erhebliches Licht auf die Frage nach der Stabilität solcher flüssiger Massen, welche geringeren Druck haben, als andere, die aus denselben Bestandtheilen (oder einigen von diesen) bestehen, und gleiche Temperatur sowie gleiche Potentiale ihrer wirklichen Bestandtheile haben¹⁾.

Bei der Betrachtung dieses Gegenstandes müssen wir vor allen Dingen fragen, inwiefern unsere Methode der Behandlung von Un-

1) Vgl. S. 125, wo der Ausdruck stabil in einem weniger strikten Sinne (wie S. 122 angegeben) gebraucht ist, als in der nachfolgenden Untersuchung.

stetigkeitsflächen in Fällen anwendbar ist, wo die Krümmungsradien der Flächen von verschwindender Grösse sind. Dass sie auf solche Fälle nicht ohne Einschränkung anwendbar ist, geht aus der Betrachtung hervor, dass wir das Glied $\frac{1}{2}(C_1 - C_2)\delta(c_1 - c_2)$ in der Gleichung (494) wegen der Grösse der Krümmungsradien im Verhältniss zur Dicke der nicht homogenen Schicht vernachlässigt haben. (Vgl. S. 269.) Wenn indessen ausschliesslich kugelförmige Massen betrachtet werden, wird dies Glied stets verschwinden, da C_1 und C_2 nothwendig gleich sind.

Ferner ist von den Unstetigkeitsflächen angenommen worden, dass sie homogene Massen trennen. Wir können uns aber leicht denken, dass eine kugelförmige Masse (umgeben von einer grossen homogenen Masse von abweichender Beschaffenheit) so klein sein kann, dass keiner ihrer Theile homogen ist, und dass selbst in ihrem Mittelpunkt die Materie nicht als in einer Phase befindlich angesehen werden darf, welche der Materie in Masse zukommen kann. Dies wird indessen keine Schwierigkeit bedingen, wenn wir die Phase der inneren Masse als durch dieselben [417] Beziehungen zur äusseren bestimmt ansehen, wie in anderen Fällen. Ausser der Phase der äusseren Masse wird stets eine andere Phase bestehen, welche gleiche Temperatur und gleiche Potentiale hat, aber von der allgemeinen Beschaffenheit der kleinen Kugel ist, die von jener Masse umgeben ist und mit ihr im Gleichgewicht steht. Diese Phase ist durch das betrachtete Gebilde vollständig bestimmt und im Allgemeinen völlig stabil und in Masse völlig existenzfähig, wenn auch nicht von solcher Beschaffenheit, dass die äussere Masse mit ihr in Berührung längs einer ebenen Fläche bestehen kann¹⁾.

Mit dieser Bedeutung für die Phase der gedachten inneren Masse wird keine Zweideutigkeit im Sinne eines der benutzten Zeichen übrig bleiben, wenn diese auf Fälle angewendet werden, wo die Unstetigkeitsfläche kugelförmig ist, wie klein auch der Radius werden mag. Auch wird der Beweis der allgemeinen Sätze keinerlei wesentliche Aenderung beanspruchen. Die Theilungsfläche, welche die Werthe von ϵ^s , η^s , m_1^s , m_2^s , etc. bestimmt, ist wie in anderen Fällen so zu legen, dass das Glied $\frac{1}{2}(C_1 + C_2)\delta(c_1 + c_2)$ in Gleichung (494)

¹⁾ Wenden wir beispielsweise unsere Formel auf ein mikroskopisches Wasserkügelchen im Dampfe an, so werden wir unter der Dichte und dem Druck der inneren Masse nicht die wirkliche Dichte und den wirklichen Druck im Mittelpunkte des Kügelchens verstehen, sondern die Dichte des flüssigen Wassers, welches (in Masse) die Temperatur und das Potential des Dampfes hat.

verschwindet, d. h. dass Gleichung (497) gültig wird. Es ist auf S. 266 bis 268 gezeigt worden, dass sie bei solcher Lage merklich mit der physischen Unstetigkeitsfläche zusammenfällt, wenn diese aus einer nicht homogenen Schicht zwischen homogenen Massen besteht und Krümmungsradien besitzt, welche im Verhältniss zu ihrer Dicke gross sind. Bezüglich kugelförmiger Massen, die für die Anwendung dieses Theorems zu klein sind, mag es indessen der Mühe werth sein, zu untersuchen, wie weit man dem Radius der Theilungsfläche einen realen und positiven Werth zuschreiben darf, da nur in diesem Falle unsere Methode eine naturgemässe Anwendung findet.

Der Werth des Radius der kugelförmig angenommenen Theilungsfläche für ein im Gleichgewicht mit einer umgebenden homogenen Flüssigkeit befindliches Kügelchen kann am leichtesten durch Elimination von σ aus den Gleichungen (500) und (502) erhalten werden, welche aus (497) abgeleitet worden sind und den Radius implicite enthalten. Schreiben wir r für diesen Radius, so kann Gleichung (500) geschrieben werden

$$2\sigma = (p' - p'')r \quad (550)$$

wo sich der einfache Strich auf die innere, der doppelte auf die äussere Masse bezieht. Schreiben wir $[\varepsilon]$, $[\eta]$, $[m_1]$, $[m_2]$, etc. für den [418] Ueberschuss der gesammten Energie, Entropie u. s. w. innerhalb und in der Umgebung der kugelförmigen Masse über den Betrag derselben Grössen im Falle der ganze Raum gleichförmig mit Masse von der Phase der äusseren gefüllt wäre, so haben wir nothwendig für die gesammte Theilungsfläche

$$\begin{aligned} \varepsilon^s &= [\varepsilon] - v'(\varepsilon_{v'}' - \varepsilon_{v''}'), & \eta^s &= [\eta] - v'(\eta_{v'}' - \eta_{v''}'), \\ m_1^s &= [m_1] - v'(\gamma_1' - \gamma_1''), & m_2^s &= [m_2] - v'(\gamma_2' - \gamma_2''), \text{ etc.} \end{aligned}$$

wo $\varepsilon_{v'}'$, $\varepsilon_{v''}''$, $\eta_{v'}'$, $\eta_{v''}''$, γ_1' , γ_1'' , etc. in Uebereinstimmung mit unserm durchgängigen Gebrauch die Volumdichte der Energie, der Entropie und der verschiedenen Stoffe in den beiden homogenen Massen bedeuten. Wir können so aus Gleichung (502) erhalten

$$\begin{aligned} \sigma s &= [\varepsilon] - v'(\varepsilon_{v'}' - \varepsilon_{v''}'' - t[\eta]) + t v'(\eta_{v'}' - \eta_{v''}'' \\ &- \mu_1 [m_1] + \mu_1 v'(\gamma_1' - \gamma_1'') - \mu_2 [m_2] + \mu_2 v'(\gamma_2' - \gamma_2'') - \text{etc.} \end{aligned} \quad (551)$$

Nach (93) ist aber

$$\begin{aligned} p' &= -\varepsilon_{v'}' + t\eta_{v_1} + \mu_1 \gamma_1' + \mu_2 \gamma_2' + \text{etc.} \\ p'' &= -\varepsilon_{v''}'' + t\eta_{v_1}'' + \mu_1 \gamma_1'' + \mu_2 \gamma_2'' + \text{etc.} \end{aligned}$$

Der Kürze wegen schreiben wir

$$W = [\varepsilon] - t[\eta] - \mu_1 [m_1] - \mu_2 [m_2] - \text{etc.} \quad (552)$$

(Es ist zu bemerken, dass W völlig durch die Beschaffenheit des betrachteten physischen Gebildes bestimmt ist, und dass der Begriff der Theilungsfläche auf keine Weise in die Definition dieser Grösse eingeht.) Wir haben alsdann

$$\sigma s = W + v' (p' - p'') \quad (553)$$

oder indem wir für s und v' ihre Werthe als Functionen von r einsetzen

$$4 \pi r^2 \sigma = W + \frac{4}{3} \pi r^3 (p' - p'') \quad (554)$$

und nach Elimination von σ mittelst (550)

$$\frac{2}{3} \pi r^3 (p' - p'') = W \quad (555)$$

$$r = \left(\frac{3 W}{2 \pi (p' - p'')} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (556)$$

Eliminiren wir r statt σ so haben wir

$$\frac{16 \pi \sigma^2}{3 (p' - p'')^2} = W \quad (557)$$

$$\sigma = \left(\frac{3 W (p' - p'')^2}{16 \pi} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (558)$$

Nehmen wir zunächst den Unterschied der Drucke in den homogenen Massen sehr klein an, so dass die Unstetigkeitsfläche nahezu eben ist, da wir ohne belangreiche Einbusse an Allgemeinheit [419] σ als positiv ansehen dürfen (denn ist σ nicht positiv für $p' = p''$, so könnte die Fläche im ebenen Zustande nicht bezüglich ihrer Lage stabil sein, wie sie es doch sicherlich in jedem wirklichen Falle ist, wenn die angemessenen Bedingungen rücksichtlich ihres Umfanges erfüllt sind), so erhellt aus (550), dass der Druck in der inneren Masse der grössere sein muss, d. h. wir können σ , $p' - p''$ und r alle als positiv ansehen. Nach (555) wird der Werth von W gleichfalls positiv sein. Aus der Gleichung (552), durch welche W definirt wird, geht hervor, dass der Werth dieser Grösse in jedem möglichen Falle von Gleichgewicht nothwendig reell ist, und nur unendlich werden kann, wenn r unendlich und $p' = p''$ wird. Somit werden, da $p' - p''$ von sehr kleinen Werthen ab wächst, nach (556) und (558) W , r und σ einzige reelle und positive Werthe haben, bis sie gleichzeitig Null werden. Innerhalb dieser Grenze ist unsere Methode offenbar anwendbar; ausserhalb dieser Grenze, wenn eine solche besteht, wird es schwerlich von Nutzen sein, nach einer Deutung der Gleichungen zu suchen. Es muss aber daran erinnert werden, dass das Verschwinden des Radius der einiger-massen willkürlich definirten Theilungsfläche nicht nothwendig

das Verschwinden der physischen Heterogenität bedingen muss. Es ist indessen offenbar, (vgl. S. 266—268) dass das Kügelchen eine völlig unmerkliche Grösse annehmen muss, bevor r verschwinden kann.

Es kann leicht gezeigt werden, dass die mit W bezeichnete Grösse die Arbeit ist, welche zur Bildung der heterogenen Kugel im Inneren einer sehr grossen homogenen Masse (mittelst eines umkehrbaren Vorganges) erforderlich ist, wenn diese ursprünglich die gleichförmige Phase der äusseren Masse hat. Denn diese Arbeit ist gleich der Zunahme der Energie des Gebildes, wenn das Kügelchen ohne Aenderung der Entropie oder des Volums des ganzen Gebildes oder der Mengen der einzelnen Bestandtheile entsteht. Nun bezeichnen $[\eta]$, $[m_1]$, $[m_2]$, etc. die Zunahme der Entropie und der Bestandtheile in dem Raume, wo das Kügelchen gebildet wird. Daher werden diese Grössen mit umgekehrtem Zeichen gleich den Zunahmen der Entropie und der Bestandtheile im übrigen Antheil des Gebildes sein. Und hieraus folgt nach Gleichung (86), dass

$$-t[\eta] - \mu_1[m_1] - \mu_2[m_2] - \text{etc.}$$

die Zunahme der Energie im ganzen Gebilde, ausser wo das Kügelchen entstanden ist, bedeutet. Nun ist aber $[\epsilon]$ die Energiezunahme in diesem Theil des Gebildes. Daher bedeutet gemäss (552) W die gesammte Energiezunahme unter den vorausgesetzten Umständen, oder die zur Bildung des Kügelchens erforderliche Arbeit.

Die Schlüsse, welche aus diesen Betrachtungen bezüglich der Stabilität der homogenen Masse vom Drucke p'' (welche kleiner als p' , der Druck in einer anderen Phase von gleicher Temperatur und gleichen Potentialen vorausgesetzt wird) zu ziehen sind, liegen unmittelbar zu Tage. [420] Innerhalb der Grenzen, für welche die benutzte Methode gerechtfertigt worden ist, muss die fragliche Masse als in strengem Sinne stabil bezüglich des Wachsthums eines Kügelchens von der betrachteten Art angesehen werden, da W , die für die Bildung eines solchen Kügelchens von bestimmter Grösse (d. h. derjenigen, welche sich im Gleichgewicht mit der umgebenden Masse befindet) erforderliche Arbeit, stets positiv ist. Kleinere Kügelchen können auch nicht gebildet werden, da sie als zu klein nicht mit der umgebenden Masse im Gleichgewicht sein können, noch auch bis zur Grösse, auf welche sich W bezieht, wachsen können. Wenn aber durch äussere Einwirkung eine solche kugelförmige Masse (von der zum Gleichgewicht nothwendigen Grösse) gebildet würde, so wäre das Gleichgewicht nach Ausweis von S. 285, 286 unstabil, und bei der geringsten Vergrösserung würde die Masse ohne Grenze, ausser der durch die Grösse der

äusseren Masse gegebenen, zunehmen. Wir können demnach die Grösse W als eine Art Mass für die Stabilität der Phase ansehen, auf welche p'' sich bezieht. In der Gleichung (557) ist der Werth von W als Function von σ und $p' - p''$ gegeben. Wären die drei Grundgleichungen, welche σ , p' und p'' als Functionen der Temperatur und der Potentiale darstellen, bekannt, so könnten wir die Stabilität W als in denselben Einheiten bekannt ansehen. Es ist zu bemerken, dass für $p' = p''$ der Werth von W unendlich wird. Wächst $p' - p''$ ohne grössere Aenderungen der Phasen als für solche Zunahme nöthig sind, so wird W zunächst nahezu umgekehrt proportional dem Quadrat von $p' - p''$ sich ändern. Fährt $p' - p''$ fort zu wachsen, so kann es möglicherweise geschehen, dass W den Werth Null annimmt; bevor dies aber geschieht, ist die Phase sicherlich stabil bezüglich der betrachteten Art der Aenderung. Eine andere Art der Aenderung ist denkbar, welche ursprünglich dem Grade nach gering, aber in ihrer räumlichen Ausdehnung beträchtlich ist. Die Stabilität in solcher Beziehung oder die Stabilität für stetige Aenderungen der Phase ist bereits (S. 25) untersucht und in ihren Grenzen bestimmt worden. Diese Grenzen sind völlig von der Grundgleichung der homogenen Masse abhängig, deren Stabilität in Frage steht. Bezüglich der hier betrachteten Art von Aenderungen, welche ursprünglich von geringer Ausdehnung, aber erheblich dem Grade nach sind, ist es nicht ersichtlich, wie wir deren Grenzen der Stabilität mit derselben Schärfe bestimmen können. Doch ist es wohl zulässig zu sagen, dass wenn eine solche Grenze vorhanden ist, sie an oder unterhalb der Grenze sein muss, bei welcher σ verschwindet. Diese letztere Grenze ist vollkommen durch die Grundgleichung der Unstetigkeitsfläche zwischen der Phase, deren Stabilität in Frage steht, und der, deren mögliche Bildung untersucht wird, bestimmt. Wir haben bereits gesehen, dass gleichzeitig mit σ der Radius der Theilungsfläche und die Arbeit W verschwindet. Wenn der Mangel in der Homogenität der Masse gleichzeitig verschwindet (er kann offenbar [421] nicht früher verschwinden), so wird bei dieser Grenze die Phase unstabil. Verschwindet aber die Störung der Homogenität der physischen Masse nicht mit r , σ und W — und es ist kein genügender Grund ersichtlich, weshalb dies nicht der allgemeine Fall sein sollte —, obwohl der zur Störung des Gleichgewichts der Phase erforderliche Betrag an Arbeit verschwindend klein ist, so reicht dies doch nicht aus, um die Phase unstabil zu machen. Es erscheint daher W als ein einiger-massen einseitiges Mass der Stabilität.

Es muss in diesem Zusammenhange daran erinnert werden,

dass die Grundgleichung einer Unstetigkeitsfläche schwerlich als der experimentellen Bestimmung zugänglich angesehen werden kann, ausser für ebene Flächen (vgl. S. 273, 274), wenn auch die Beziehung für kugelförmige Flächen der Natur der Sache nach völlig bestimmt ist, wenigstens wenn die Phasen einzeln existenzfähig sind. Doch liefert die vorangegangene Erörterung folgende praktischen Ergebnisse. Es ist gezeigt worden, dass die thatsächliche Stabilität einer Phase sich im Allgemeinen über die (auf S. 124, 125 untersuchte) Grenze hinaus erstreckt, welche die Grenze der praktischen Stabilität genannt werden kann und bei welcher die Phase mit einer anderen in Berührung in einer ebenen Fläche bestehen kann, und es ist eine Formel abgeleitet worden, welche den Grad der Stabilität, gemessen durch den Betrag der Arbeit, welcher zur Zerstörung des Gleichgewichts der im Raum unbegrenzt erstreckt gedachten Phase erforderlich ist, in solchen Fällen darstellt. Es ist ferner gezeigt worden, dass es sich mit den festgestellten Grundsätzen durchaus vereinigen lässt, dass dieses Gleichgewicht Grenzen hat, und die Weise, in welcher die allgemeinen Gleichungen sich in diesem Falle gestalten, ist festgestellt worden.

Aus Gleichung (553), welche geschrieben werden kann

$$W = \sigma s - (p' - p'') v', \quad (559)$$

sehen wir, dass die Arbeit W aus zwei Theilen besteht, von denen einer stets positiv ist, und durch das Produkt der Oberflächenspannung in die Ausdehnung der Spannungsfläche dargestellt ist, während der andere stets negativ ist, und numerisch gleich dem Produkt des Druckunterschiedes mit dem Volum der inneren Masse ist. Wir können den ersten Theil als den Ausdruck der zur Bildung der Spannungsfläche verbrauchten Arbeit und den zweiten Theil als die bei der Bildung der inneren Masse gewonnene Arbeit bezeichnen¹⁾.

1) Um die physikalische Bedeutung des Obigen klarer zu machen, können wir annehmen, dass beide Vorgänge einzeln in folgender Weise ausgeführt werden. Wir nehmen eine grosse Masse in der Phase an, welche das Volum v' hat, und anfänglich im Inneren der] anderen existirt. Sie muss natürlich wegen des Druckunterschiedes von einer widerstandsfähigen Hülle umschlossen sein. Wir können indessen diese Hülle als für alle Bestandtheile durchdringlich ansehen, aber nicht von solcher Beschaffenheit, dass ausserhalb sich eine Masse ähnlich der inneren bilden kann. Wir gestatten der Hülle, dem inneren Druck zu weichen, bis ihr Inhalt um v' vermehrt ist, ohne dass die Grösse der Oberfläche wesentlich geändert ist. Wird dies hinlänglich langsam gethan, so bleibt die Phase der inneren Masse constant (vgl. S. 100, 101). Auf diese Weise ist eine homogene Masse vom Volum v' und der gewünschten Phase hervorgebracht worden, und die gewonnene Arbeit ist offenbar gleich $(p' - p'') v'$.

[422] Ausserdem ist die zweite dieser Grössen, wenn wir keine Rücksicht auf die Zeichen nehmen, stets gleich zwei Dritteln der ersten, wie aus der Gleichung (550) und der geometrischen Beziehung $v' = \frac{1}{3} rs$ hervorgeht. Wir können daher schreiben

$$W = \frac{1}{3} \sigma s = \frac{1}{2} (p' - p'') v. \quad (560)$$

Ueber die mögliche Bildung einer neuen dritten Phase an der Stelle, wo zwei homogene Flüssigkeiten sich berühren.

Es seien A, B, C drei verschiedene Phasen eines Stoffes, welche sämmtlich allen Bedingungen entsprechen, die zum Gleichgewicht bei der Berührung in ebenen Flächen erforderlich sind. Wir denken uns Massen der Phasen A und B durch eine sehr dünne Schicht der Phase C getrennt. Diese Schicht wird nicht nothwendig eben sein, doch muss die Summe ihrer Hauptkrümmungen gleich Null sein. Wir können solche Schichten im Gebilde einfach als Massen von den Phasen A und B mit einer bestimmten Unstetigkeitsfläche betrachten, denn in unserer früheren Untersuchung ist nichts vorgekommen, was die Dicke oder die Beschaffenheit der Schicht eingeschränkt hätte, welche homogene Massen trennt, ausgenommen dass die Dicke im Allgemeinen als klein im Verhältniss zu ihren Krümmungsradien vorausgesetzt wurde. Der Werth für die Oberflächenspannung einer derartigen Schicht ist $\sigma_{AC} + \sigma_{BC}$, wenn wir mit diesen Buchstaben die Spannungen in den Berührungsflächen der Phasen AC und BC bezeichnen. Dies ergibt sich nicht nur aus mechanischen Betrachtungen, sondern kann auch leicht durch die Gleichungen (502) und (93) verificirt werden, von denen die erste als die Definition von σ angesehen werden kann. Dieser Werth wird durch die Verminderung der Schichtdicke nicht beeinflusst, bis die [423] Grenze erreicht ist, bei welcher das Innere der Schicht aufhört, die Eigenschaften des Stoffes in Masse zu besitzen. Wenn nun $\sigma_{AC} + \sigma_{BC}$ grösser ist als σ_{AB} , die Spannung

Es werde nun eine kleine Oeffnung in der Hülle so geöffnet und geschlossen, dass genau das Volum v' der enthaltenen Masse ausströmt, indem die Hülle innerhalb an einer anderen Stelle so gedrückt wird, dass ihr Inhalt um diesen Betrag vermindert wird. Während der Austreibung des Tropfens und bis die Oeffnung völlig geschlossen ist, muss die Oberfläche des Tropfens den Rändern der Oeffnung anhängen, doch nirgend sonst an der Aussenseite der Hülle. Die bei der Bildung der Tropfenoberfläche gethane Arbeit ist offenbar σs oder $\frac{2}{3} (p' - p'') v'$. Von dieser Arbeit wird der Betrag $(p' - p'') v$ verbraucht, um die Hülle innen zu pressen und der Rest, um die Oeffnung zu öffnen und zu schliessen. Beiden wird sich die Capillarspannung entgegensetzen. Wenn die Oeffnung kreisförmig ist, so muss sie in vollständig geöffnetem Zustande den durch Gleichung (550) bestimmten Radius haben.

der gewöhnlichen Fläche zwischen A und B, so wird eine derartige Schicht wenigstens praktisch instabil sein. (Vgl. S. 282.) Wir können nicht annehmen, dass $\sigma_{AB} > \sigma_{AC} + \sigma_{BC}$, denn dieses würde die gewöhnliche Fläche zwischen A und B instabil und schwer herstellbar machen. Ist $\sigma_{AB} = \sigma_{AC} + \sigma_{BC}$, so können wir im Allgemeinen annehmen, dass diese Beziehung nicht zufällig ist und dass die gewöhnliche Berührungsfläche von der Art der beschriebenen ist.

Wir lassen nun die Phasen A und B sich ändern, so dass sie immer den Bedingungen des Gleichgewichts bei ebener Berührung genügen, dass aber der Druck der Phase C, welcher von der Temperatur und den Potentialen von A und B bestimmt wird, kleiner wird, als der Druck von A und B. Ein Gebilde aus den Phasen A und B wird völlig stabil bezüglich der Bildung einer Phase wie C sein. (Der Fall ist nicht völlig identisch mit dem auf S. 125 betrachteten, da das fragliche Gebilde zwei verschiedene Phasen enthält, doch sind die in Betracht kommenden Grundsätze völlig die gleichen.)

Was die Aenderung der Phasen A und B in entgegengesetzter Richtung anlangt, müssen wir zwei Fälle gesondert betrachten. Es wird bequem sein, die Drucke der drei Phasen mit p_A, p_B, p_C zu bezeichnen und diese Grössen als Functionen der Temperatur und der Potentiale anzusehen.

Ist $\sigma_{AB} = \sigma_{AC} + \sigma_{BC}$ für solche Werthe der Temperatur und der Potentiale, welche $p_A = p_B = p_C$ ergeben, so wird es nicht möglich sein, die Temperatur und die Potentiale an der Berührungsfläche von A und B so zu ändern, dass $p_A = p_B$ und $p_C > p_A$, denn die für die Gleichheit der drei Drucke erforderliche Beziehung der Temperatur und der Potentiale wird durch die Zunahme der Masse der Phase C erhalten bleiben. Solche Aenderungen der Phasen A und B könnten in gesonderten Massen hervorgebracht werden, wenn diese jedoch in Berührung gebracht würden, so würde eine unmittelbare Bildung einer Masse von der Phase C eintreten, indem gleichzeitig die Phasen der angrenzenden Massen in der Weise reducirt würden, dass sie den Bedingungen des Gleichgewichts mit jener Phase genüge.

Ist aber $\sigma_{AB} < \sigma_{AC} + \sigma_{BC}$, so können wir die Temperatur und die Potentiale so ändern, dass $p_A = p_B$, und $p_C > p_A$ und es wird nicht möglich sein, dass sich eine Schicht von der Phase C unmittelbar bildet, d. h. während der Druck von C merklich gleich dem von A und B ist; denn es könnte, indem man das Gebilde in seinen früheren Zustand bringt, mechanische Arbeit gleich $\sigma_{AB} + \sigma_{BC} - \sigma_{AC}$ pro Flächen-

einheit erhalten werden, und zwar ohne äusseren Aufwand nur durch Wärme von der Temperatur des Gebildes, welche offenbar unfähig ist, die Arbeit hervorzubringen. [424] Die Stabilität des Gebildes für solche Aenderungen muss sich daher über den Punkt hinaus erstrecken, wo der Druck von C grösser zu werden beginnt, als der von A und B. Wir gelangen beim Gebrauch des Ausdruckes (520) als Probe auf Stabilität zu demselben Ergebniss. Da dieser Ausdruck einen endlichen positiven Werth hat, wenn die Drucke aller Phasen gleich sind, so muss die gewöhnliche Unstetigkeitsfläche stabil sein, und es bedarf einer endlichen Aenderung der Umstände, damit sie unstabil wird¹⁾.

Im vorangegangenen Paragraphen ist gezeigt worden, dass die Berührungsfläche der Phasen A und B unter bestimmten Umständen bezüglich der Bildung einer dünnen Schicht der Phase C stabil ist. Um den Nachweis der Stabilität der Fläche bezüglich der Bildung der Phase C zu vervollständigen, ist es nothwendig zu zeigen, dass diese Phase nicht an der Oberfläche in linsenförmigen Massen gebildet werden kann. Dies ist um so nothwendiger, als die Phase, wenn sie überhaupt bestehen kann, in dieser Form bestehen müsste, denn eine ursprünglich vorhandene Schicht von der Phase C würde offenbar unstabil sein, wenn $\sigma_{AB} < \sigma_{AC} + \sigma_{BC}$ ist, und sich in linsenförmige Massen zertheilen.

Es wird bequem sein, zunächst eine linsenförmige Masse zu betrachten, welche sich im Gleichgewicht zwischen den Massen A und B befindet, die sich in einer ebenen Fläche berühren. Es stellt Fig. 10 einen Durchschnitt durch ein derartiges Gebilde dar, welcher durch die Mittelpunkte der kugelförmigen Flächen geht; die Masse von der Phase A liegt links von DEH'FG, die Masse B rechts von DEH''FG. Die Linie, welche durch die Mittelpunkte geht, treffe die kugelförmigen Flächen in H' und H'' und die Ebene der Berührungsfläche von A und B in I. Die Radien von EH'F und EH''F seien r' und r'' und die Stücke IH' = x' und IH'' = x'' . Endlich sei der Radius IE der kreisförmigen Fläche, in welcher die kugelförmigen Flächen sich schneiden, gleich R . Durch eine angemessene Anwendung der allgemeinen Gleichgewichtsbedingung erhalten wir leicht die Gleichung

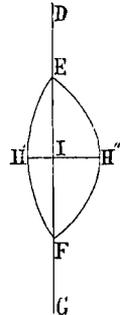


Fig. 10.

¹⁾ Zwar ist ein Fall wie der betrachtete formal in der erwähnten Untersuchung ausgeschlossen, welche sich auf eine ebene Fläche bezieht und in welcher das Gebilde als durchaus stabil bezüglich der Bildung anderer homogener Massen vorausgesetzt

$$\sigma_{AC} \frac{r' - x'}{r'} + \sigma_{BC} \frac{r'' - x''}{r''} = \sigma_{AB}, \quad (561)$$

425] welche bedeutet, dass die Componenten der Spannungen σ_{AC} und σ_{BC} parallel EF zusammen gleich σ_{AB} sind. Bezeichnen wir mit W den Betrag der Arbeit, um eine derartige linsenförmige Masse zwischen Massen von unbegrenzter Ausdehnung in den Phasen A und B zu bilden, so können wir schreiben

$$W = M - N, \quad (562)$$

wo M die zum Ersatz der Fläche zwischen A und B durch die Flächen zwischen A und C und B und C erforderliche Arbeit bedeutet, und N die Arbeit, welche beim Ersatz der Massen von den Phasen A und B durch die Masse von der Phase C gewonnen wird. Dann ist

$$M = \sigma_{AC} s_{AC} + \sigma_{BC} s_{BC} - \sigma_{AB} s_{AB} \quad (563)$$

wo s_{AC} , s_{BC} , s_{AB} die Inhalte der drei betrachteten Flächen sind; und

$$N = V'(p_C - p_A) + V''(p_C - p_B), \quad (564)$$

wo V' und V'' die ersetzten Volume der Massen von den Phasen A und B sind. Nun ist nach (500)

$$p_C - p_A = \frac{2 \sigma_{AC}}{r'} \quad \text{und} \quad p_C - p_B = \frac{2 \sigma_{BC}}{r''}. \quad (565)$$

Wir haben ferner die geometrischen Beziehungen

$$\left. \begin{aligned} V' &= \frac{2}{3} \pi r'^2 x' - \frac{1}{3} \pi R^2 (r' - x'), \\ V'' &= \frac{2}{3} \pi r''^2 x'' - \frac{1}{3} \pi R^2 (r'' - x''). \end{aligned} \right\} \quad (566)$$

Durch Substitution erhalten wir

$$\begin{aligned} N &= \frac{4}{3} \pi \sigma_{AC} r' x' - \frac{2}{3} \pi R^2 \sigma_{AC} \frac{r' - x'}{r'} \\ &+ \frac{4}{3} \pi \sigma_{BC} r'' x'' - \frac{2}{3} \pi R^2 \sigma_{BC} \frac{r'' - x''}{r''} \end{aligned} \quad (567)$$

und nach (561)

$$N = \frac{4}{3} \pi \sigma_{AC} r' x' + \frac{4}{3} \pi \sigma_{BC} r'' x'' - \frac{2}{3} \pi R^2 \sigma_{AB}. \quad (568)$$

Da

$$2 \pi r' x' = s_{AC}, \quad 2 \pi r'' x'' = s_{BC}, \quad \pi R^2 = s_{AB},$$

so können wir schreiben

$$N = \frac{2}{3} (\sigma_{AC} s_{AC} + \sigma_{BC} s_{BC} - \sigma_{AB} s_{AB}). \quad (569)$$

(Der Leser wird bemerken, dass das Verhältniss von M und N dasselbe ist, wie das der entsprechenden Grössen in dem S. 296 bis 303 behandelten Falle der kugelförmigen Massen.) Wir haben daher

ist. Doch wird sich der Leser leicht überzeugen, dass das Kriterium (520) vollkommen in diesem Falle bezüglich der möglichen Bildung einer dünnen Schicht der Phase C gültig ist, da dieselbe, wie wir gesehen haben, einfach als eine andere Art von Unstetigkeitsfläche betrachtet werden kann.

$$W = \frac{1}{3} (\sigma_{AC} s_{AC} + \sigma_{BC} s_{BC} - \sigma_{AB} s_{AB}). \quad (570)$$

Dieser Werth ist positiv, so lange

$$\begin{aligned} [426] \quad & \sigma_{AC} + \sigma_{BC} > \sigma_{AB} \\ \text{da} \quad & s_{AC} > s_{AB}, \quad \text{und} \quad s_{BC} > s_{AB}. \end{aligned}$$

An der Grenze aber, wenn

$$\sigma_{AC} + \sigma_{BC} = \sigma_{AB}$$

sehen wir nach (561) dass

$$s_{AC} = s_{AB}, \quad \text{und} \quad s_{BC} = s_{AB}$$

und daher

$$W = 0.$$

Es muss indessen bemerkt werden, dass in der unmittelbaren Nähe des Kreises, in welchem sich die Unstetigkeitsflächen schneiden, der physikalische Zustand jeder dieser Flächen durch die Nachbarschaft der anderen beeinflusst werden muss. Wir können die Formel (570) daher nur anwenden, wenn die Grösse der linsenförmigen Masse eine merkliche ist.

Wir können schliessen, dass nach Ueberschreitung der Grenze, an welcher p_c grösser als die (gleich angenommenen) Drucke p_A und p_B wird, linsenförmige Massen von der Phase C sich nicht bilden werden, bevor entweder $\sigma_{AB} = \sigma_{AC} + \sigma_{BC}$, oder $p_c - p_A$ so gross wird, dass die linsenförmige Masse, welche im Gleichgewicht wäre, von unmerklicher Grösse sein müsste. (Die Verkleinerung der Radien bei wachsendem $p_c - p_A$ ist durch die Gleichungen (565) angegeben.) Somit wird keine Masse von der Phase C gebildet, bevor eine dieser Grenzen erreicht ist. Obwohl dieser Nachweis sich auf eine ebene Fläche zwischen A und B bezieht, so muss das Ergebniss anwendbar bleiben, so lange die Krümmungsradien eine merkliche Grösse behalten, da die Wirkung einer solchen Krümmung vernachlässigt werden kann, wenn die linsenförmige Masse hinreichend klein ist.

Das Gleichgewicht der linsenförmigen Masse von der Phase C ist leicht als unstabil nachzuweisen, so dass die Grösse W eine Art Maass der Stabilität ebener Berührungsflächen der Phasen A und B darstellt¹⁾.

¹⁾ Stellen wir Phasen durch die Lage von Punkten dar, so dass coexistirende Phasen (in dem Sinne, wie der Ausdruck S. 115 gebraucht wurde) durch denselben Punkt dargestellt sind, und gestatten wir uns die Abkürzung den Phasen die Lage der Punkte zuzuschreiben, welche die Phasen darstellen, so können wir sagen, dass drei coexistirende Phasen dort liegen, wo drei Reihen von Paaren coexistirender Phasen sich treffen und schneiden. Sind die drei Phasen alle flüssig, oder kann die

[427] Wesentlich dieselben Grundsätze finden auf das allgemeine Problem Anwendung, wo die Phasen A und B mässig verschiedene Drucke haben, so dass ihre Berührungsfläche gekrümmt sein muss, wenn nur die Krümmungsradien eine endliche Grösse haben.

Damit eine dünne Schicht der Phase C im Gleichgewicht zwischen Massen von den Phasen A und B ist, müssen die nachstehenden Gleichungen erfüllt sein.

$$\begin{aligned}\sigma_{AC}(c_1 + c_2) &= p_A - p_C, \\ \sigma_{BC}(c_1 + c_2) &= p_C - p_B,\end{aligned}$$

wo c_1 und c_2 die Hauptkrümmungen der Schicht sind, und der Mittelpunkt der positiven Krümmung in der Masse mit der Phase A liegt. Eliminiren wir $c_1 + c_2$, so haben wir

$$\sigma_{BC}(p_A - p_C) = \sigma_{AC}(p_C - p_B),$$

oder

$$p_C = \frac{\sigma_{BC}p_A + \sigma_{AC}p_B}{\sigma_{BC} + \sigma_{AC}}. \quad (571)$$

Es ist offenbar, dass wenn p_C einen grösseren Werth hat, als dieser Gleichung entspricht, eine derartige Schicht sich zu einer grösseren Masse entwickeln wird; hat p_C einen kleineren Werth, so strebt die Schicht sich zu verkleinern. Wenn daher

$$p_C < \frac{\sigma_{BC}p_A + \sigma_{AC}p_B}{\sigma_{BC} + \sigma_{AC}} \quad (572)$$

ist, so haben die Phasen A und B eine stabile Berührungsfläche.

Wenn ferner für gegebene Werthe der Temperatur und der Potentiale mehr als eine Art von Unstetigkeitsfläche zwischen A und B möglich ist, so wird es für die Fläche mit grösserer Spannung unmöglich sein, die andere zu verdrängen, wenn Temperatur und Potentiale ihren Werth behalten. Hat daher p_C den durch Gleichung (571) bestimmten Werth, und ist demnach $\sigma_{AC} + \sigma_{BC}$ ein Werth der Spann-

Wirkung des festen Zustandes vernachlässigt werden, so sind zwei Fälle zu unterscheiden. Entweder schneiden sich alle drei Reihen von coexistirenden Phasen — dies tritt ein, wenn jede Oberflächenspannung kleiner ist, als die Summe der beiden anderen — oder eine der Reihen endet dort, wo die beiden anderen sich schneiden — dies geschieht, wo eine der drei Oberflächenspannungen gleich der Summe der beiden anderen wird. Die Reihen coexistirender Phasen werden durch Linien oder Flächen dargestellt werden, je nachdem die Phasen einen oder zwei unabhängig veränderliche Bestandtheile haben. Aehnliche Beziehungen bestehen, wenn die Zahl der Bestandtheile grösser ist, nur können sie ohne gewisse Einschränkungen, wie die Annahme constanter Temperatur, constanten Druckes oder einiger constanter Potentiale nicht geometrisch dargestellt werden.

ung für die Fläche zwischen A und B, so ist es unmöglich, dass die gewöhnliche Spannung der Fläche σ_{AB} grösser als dieser sei. Wenn $\sigma_{AB} = \sigma_{AC} + \sigma_{BC}$ und die Gleichung (571) befriedigt ist, so können wir annehmen, dass eine dünne Schicht von der Phase C thatsächlich zwischen A und B vorhanden ist, und dass eine Aenderung der Phase, durch welche p_C grösser würde, als die rechte Seite von (571) an dieser Fläche nicht zu Stande gebracht werden kann, da sie durch die Bildung einer grösseren Masse von der Phase C verhindert werden würde. Ist aber $\sigma_{AB} < \sigma_{AC} + \sigma_{BC}$ und die Gleichung (571) befriedigt, so bezeichnet diese Gleichung nicht die Grenze der Stabilität der Fläche zwischen A und B, da die Temperatur oder die Potentiale eine endliche [428] Aenderung erfahren müssen, bevor die Schicht von der Phase C oder (wie wir im folgenden Paragraphen sehen werden) eine linsenförmige Masse von dieser Phase gebildet werden kann.

Die zur Bildung einer im Gleichgewicht befindlichen linsenförmigen Masse von der Phase C zwischen unbegrenzt grossen Massen von den Phasen A und B erforderliche Arbeit kann offenbar durch die Formel

$$W = \sigma_{AC} S_{AC} + \sigma_{BC} S_{BC} - \sigma_{AB} S_{AB} - p_C V_C + p_A V_A + p_B V_B \quad (573)$$

dargestellt werden, wo S_{AC} und S_{BC} die Grösse der Flächen, welche sich zwischen A und C, resp. B und C gebildet haben, und S_{AB} der zwischen A und B verschwundenen Berührungsfläche bedeutet, während V_C das Volum der Phase C, V_A und V_B die Volumverminderung der Phasen A und B ist. Nun soll angenommen werden, dass σ_{AC} , σ_{BC} , σ_{AB} , p_A , p_B constant bleiben, die äussere Begrenzung der Berührungsfläche zwischen A und B sei fest, während p_C zunimmt und die Spannungsflächen solche Aenderungen erleiden, als zur Erhaltung des Gleichgewichts nothwendig sind. Es ist nicht nöthig, dass dieses in dem wirklichen Gebilde physisch möglich sei; wir können zum Zwecke der Untersuchung annehmen, dass diese Aenderungen stattfinden, wenn sie auch Aenderungen in den Grundgleichungen der betrachteten Massen und Flächen bedingen. Betrachten wir W nur als einen abgekürzten Ausdruck für die rechte Seite der vorstehenden Gleichung, so haben wir

$$dW = \sigma_{AC} dS_{AC} + \sigma_{BC} dS_{BC} - \sigma_{AB} dS_{AB} - p_C dV_C + p_A dV_A + p_B dV_B - V_C dp_C. \quad (574)$$

Nun erfordern aber die Gleichgewichtsbedingungen, dass

$$\sigma_{AC} dS_{AC} + \sigma_{BC} dS_{BC} - \sigma_{AB} dS_{AB} - p_C dV_C + p_A dV_A + p_B dV_B = 0. \quad (575)$$

Hieraus folgt

$$dW = -V_c dp_c. \quad (576)$$

Nun ist einleuchtend, dass V_c abnehmen wird, wenn p_c wächst. Wir integrieren die letzte Gleichung unter der Annahme, dass p_c von seinem anfänglichen Werth so lange wächst, bis V_c verschwindet. Dies ergiebt

$$W'' - W' = \text{negativ}, \quad (577)$$

wo W' und W'' den Anfangs- und den Endwerth von W darstellen. Nun ist aber $W'' = 0$. Somit ist W' positiv. Dies ist aber der Werth von W in dem ursprünglichen Gebilde, welches die linsenförmige Masse enthielt und drückt die Arbeit aus, welche zur Bildung dieser Masse zwischen den Phasen A und B erforderlich ist. Daher ist es unmöglich, dass eine solche Masse sich an einer Fläche zwischen [429] diesen Phasen bilden könnte. Wir müssen indessen dieselbe Einschränkung, wie in dem weniger allgemeinen Fall erwähnen, der früher erörtert worden ist, — dass $p_c - p_a$, $p_c - p_b$ nicht so gross sein dürfen, dass die Abmessungen der linsenförmigen Masse von verschwindender Grösse werden. Auch soll bemerkt werden, dass der Werth dieser Unterschiede wohl auch so klein werden kann, dass zwischen den Massen in den Phasen A und B nicht genügend Raum für die Masse C auf der Oberfläche ist, damit Gleichgewicht bestehen kann. In diesem Falle können wir eine Masse von der Phase C betrachten, welche auf der Fläche zwischen A und B infolge eines Zwanges sich im Gleichgewicht befindet, welcher auf die Linie, in der sich die drei Unstetigkeitsflächen schneiden, ausgeübt wird, und welcher der Linie keine Verlängerung, wohl aber eine Verkürzung gestattet. Wir können beweisen, dass für eine Integration, wie die oben benutzte, der Werth von W positiv ist.

Ersatz der Potentiale durch Drucke in den Grundgleichungen der Flächen.

Die Grundgleichung einer Fläche, welche den Werth der Spannung als Function der Temperatur und der Potentiale giebt, erscheint für theoretische Erörterungen am angemessensten, namentlich, wenn die Zahl der Bestandtheile gross oder unbestimmt ist. Die experimentelle Bestimmung der Grundgleichung indessen, oder die Anwendung eines durch die Theorie erlangten Ergebnisses auf wirkliche Fälle wird durch den Gebrauch anderer Grössen statt der Potentiale erleichtert, welche einer unmittelbaren Messung zugänglich sind, und deren numerischer Ausdruck (nach Anstellung der nöthigen Messungen) von weniger verwickelten Betrachtungen abhängt. Der Zahlenwerth eines Potentials hängt nicht nur von dem System der

gebrauchten Einheiten ab, sondern ebenso von den willkürlichen Constanten, welche in der Definition der Energie und Entropie des Stoffes enthalten sind, auf welchen das Potential sich bezieht, oder sogar möglicherweise von denen der elementaren Bestandtheile, aus welchen jener Stoff gebildet ist. (Vgl. S. 114.) Diese Thatsache und der Mangel an Mitteln zur unmittelbaren Messung mag der Idee der Potentiale eine gewisse Unbestimmtheit geben, und die Gleichungen, welche diese enthalten, weniger geeignet erscheinen lassen, eine klare Vorstellung von physikalischen Beziehungen zu vermitteln.

Nun liefert die Grundgleichung jeder der homogenen Massen, welche durch irgend welche Unstetigkeitsflächen getrennt sind, eine Beziehung zwischen dem Druck in der Masse, der Temperatur und den Potentialen. Wir sind somit in der Lage, ein Potential oder zwei aus der Grundgleichung einer Fläche durch Einführung der Drucke der angrenzenden Massen zu eliminiren. Wenn ferner eine dieser Massen ein [430] Gasegemenge ist, welches dem S. 184 formulirten Dalton'schen Gesetz genügt, so kann das Potential jedes einfachen Gases als Function der Temperatur und des Partialdruckes des Gases dargestellt werden. Durch die Einführung dieser Partialdrucke können wir so viele Potentiale aus der Grundgleichung eliminiren, als einfache Gase im Gemenge enthalten sind.

Eine durch derartige Substitution erhaltene Gleichung kann als eine Grundgleichung für die Unstetigkeitsfläche angesehen werden, auf welche sie sich bezieht; denn sind die Grundgleichungen für die angrenzenden Massen bekannt, so ist die fragliche Gleichung offenbar gleichwerthig einer Gleichung zwischen der Spannung, der Temperatur und den Potentialen, und wir müssen die Kenntniss der Eigenschaften der angrenzenden Massen für eine unumgängliche Vorbereitung oder einen wesentlichen Theil der vollständigen Kenntniss einer Unstetigkeitsfläche ansehen. Es ist indessen einleuchtend, dass aus dieser die Drucke statt der Potentiale enthaltenden Grundgleichung wir durch Differenziren nicht (ohne die Benutzung der Grundgleichungen der homogenen Massen) genau die gleichen Beziehungen erhalten können, wie durch Differenziren der Gleichungen zwischen den Spannungen, Temperaturen und Potentialen. Es ist von Interesse, wenigstens in den wichtigsten Fällen zu untersuchen, welche Beziehungen durch Differenziren aus den eben erwähnten Grundgleichungen allein erhalten werden können.

Ist nur ein Bestandtheil vorhanden, so liefern die Grundgleichungen der beiden homogenen Massen eine Beziehung mehr, als zum Eliminiren des Potentials erforderlich ist. Es wird bequem sein, die

Spannung als eine Function der Temperatur und des Druckunterschiedes anzusehen. Nun haben wir nach (508) und (98)

$$d\sigma = -\eta_s dt - I d\mu_1, \\ d(p' - p'') = (\eta_{v'} - \eta_{v''}) dt + (\gamma' - \gamma'') d\mu_1.$$

Hieraus leiten wir die Gleichung ab

$$d\sigma = -\left(\eta_s - \frac{I}{\gamma' - \gamma''}(\eta_{v'} - \eta_{v''})\right) dt - \frac{I}{\gamma' - \gamma''} d(p' - p''), \quad (578)$$

welche die Differentialcoefficienten von σ nach t und $p' - p''$ angiebt. Für Flächen, die als nahezu eben anzusehen sind, ist einleuchtend,

dass $\frac{I}{\gamma' - \gamma''}$ die Entfernung von der Spannungsfläche zu einer so be-

legenen Theilungsfläche darstellt, dass die Oberflächendichte des einen Bestandtheils Null wird (sie ist positiv, wenn die [431] letztere Fläche an der durch doppelte Striche bezeichneten Seite liegt) und dass der Coefficient von dt (ohne das negative Zeichen) die Oberflächendichte der Entropie darstellt, wie sie durch jene Trennungsfläche bestimmt wird, d. h. die mit $\eta_{s(1)}$, auf S. 276 bezeichnete Grösse.

Sind zwei Bestandtheile vorhanden, von denen keiner auf die Unstetigkeitsfläche allein beschränkt ist, so können wir die Spannung als Function der Temperatur und der Drucke in den beiden homogenen Massen betrachten. Die Werthe der Differentialcoefficienten nach diesen Veränderlichen können in einfacher Gestalt dargestellt werden, wenn wir als Bestandtheile solche Stoffe wählen, dass in dem betrachteten besonderen Zustande jede Masse einen einzigen Bestandtheil enthalten soll. Dies wird jedesmal möglich sein, wenn die Zusammensetzung der beiden Bestandtheile nicht dieselbe ist, und wird offenbar die Werthe der Differentialcoefficienten nicht beeinflussen. Wir haben alsdann

$$d\sigma = -\eta_s dt - I, d\mu, - I'' d\mu'', \\ dp' = \eta_{v'} dt + \gamma' d\mu, \\ dp'' = \eta_{v''} dt + \gamma'' d\mu'',$$

wo die Zeichen , und '' statt der gewöhnlichen $_1$ und $_2$ benutzt worden sind, um die Identität des mit , und '' bezeichneten Bestandtheils mit der Substanz durch ' und '' bezeichneten Massen anzudeuten. Durch Eliminiren von $d\mu,$ und $d\mu'',$ erhalten wir

$$d\sigma = -\left(\eta_s - \frac{I'}{\gamma'} \eta_{v'} - \frac{I''}{\gamma''} \eta_{v''}\right) dt - \frac{I'}{\gamma'} dp' - \frac{I''}{\gamma''} dp''. \quad (579)$$

Im Allgemeinen können wir den Unterschied zwischen p' und p'' vernachlässigen und schreiben

$$d\sigma = - \left(\eta_s - \frac{\Gamma'}{\gamma'} r_{v'} - \frac{\Gamma''}{\gamma''} r_{v''} \right) dt - \left(\frac{\Gamma'}{\gamma'} + \frac{\Gamma''}{\gamma''} \right) dp. \quad (580)$$

Streng genommen ist die so abgeänderte Gleichung als die einer ebenen Fläche anzusehen. Es leuchtet ein, dass $\frac{\Gamma'}{\gamma'}$ und $\frac{\Gamma''}{\gamma''}$ die Entfernungen der Spannungsfäche von den beiden Flächen ist, welche Γ' , resp. Γ'' gleich Null machen; dass $\frac{\Gamma'}{\gamma'} + \frac{\Gamma''}{\gamma''}$ die Entfernung zwischen diesen beiden Flächen, oder die Volumverminderung darstellt, welche der Einheit der Unstetigkeitsfläche entspricht, und dass der Coefficient von dt (abgesehen vom Vorzeichen) den Ueberschuss der Entropie des aus der Einheit der Unstetigkeitsfläche nebst einem Theil der angrenzenden Masse bestehenden Gebildes über die Entropie eines Gebildes ist, welches aus denselben beiden homogenen Massen ohne Unstetigkeitsfläche bestände. [432] (Eine Masse, welche so ohne Unstetigkeitsfläche existirte, müsste natürlich von Stoff in derselben Phase umgeben sein¹⁾.)

1) Setzen wir

$$V = - \frac{\Gamma'}{\gamma'} - \frac{\Gamma''}{\gamma''} \quad (a)$$

$$H_s = \eta_s - \frac{\Gamma'}{\gamma'} \eta_{v'} - \frac{\Gamma''}{\gamma''} \eta_{v''} \quad (b)$$

und ähnlich

$$E_s = \varepsilon_s - \frac{\Gamma'}{\gamma'} \varepsilon_{v'} - \frac{\Gamma''}{\gamma''} \varepsilon_{v''} \quad (c)$$

so erhalten wir leicht mittelst (93) und (507)

$$E_s = t H_s + \sigma - p V. \quad (d)$$

Nun kann Gleichung (580) geschrieben werden

$$d\sigma = - H_s dt + V dp \quad (e)$$

Durch Differenziren von (d) und Vergleichen des Ergebnisses mit (e) erhalten wir

$$dE_s - t dH_s - p dV \quad (f)$$

Die Grössen E_s und H_s können ebensogut die Flächendichten der Energie und Entropie genannt werden, wie die, welche wir mit ε_s und η_s bezeichnen. Denn wenn die Zusammensetzung beider homogenen Massen unveränderlich ist, so ist die Definition der Grössen E_s und H_s in der That viel einfacher, als die von E_s und η_s , und jene würde sich wahrscheinlich natürlicher als die Begriffe der Oberflächendichte der Energie und Entropie darbieten. Auch würde es in diesem Falle natürlich sein, die Menge der homogenen Massen als durch die Gesamtmenge des Stoffes bestimmt anzusehen, und nicht durch die Spannungsfäche oder eine andere Theilungsfläche. Jedoch würde eine solche Bezeichnung und Methode nicht so leicht zu erweitern sein, um Fälle mit mehr als zwei Bestandtheilen mit völliger Allgemeinheit zu behandeln.

Bei der Behandlung der Unstetigkeitsflächen in dieser Abhandlung werden die angenommenen Definitionen und Bezeichnungen strenge festgehalten. Der Zweck dieser Anmerkung ist, den Leser darauf hinzuweisen, dass in bestimmten Fällen ein abweichendes Verfahren mit Nutzen angewendet werden kann, und die genauen Beziehungen zwischen den in dieser Abhandlung gebrauchten Grössen und anderen aufzuweisen, welche mit diesen verwechselt werden können, und welche bei abweichender Behandlung des Gegenstandes mehr in den Vordergrund treten.

Die Form, in welcher die Werthe von $\left(\frac{d\sigma}{dt}\right)_p$ und $\left(\frac{d\sigma}{dp}\right)_t$ in der Gleichung (580) erscheinen, ist geeignet, eine klare Vorstellung von den Beziehungen dieser Grössen zu dem besonderen Zustande des Gebildes zu geben, für welchen sie zu bestimmen sind, jedoch nicht, ihre Aenderungen durch die im Zustande des Gebildes nachzuweisen. Für diesen Zweck wird es bequem sein, die Werthe dieser Differentialcoefficienten in Bezug auf die gewöhnlichen Bestandtheile auszudrücken. Sind diese wie gewöhnlich durch $_1$ und $_2$ bezeichnet, und eliminiren wir $d\mu_1$ und $d\mu_2$ aus den Gleichungen

$$\begin{aligned} -d\sigma &= \eta_s dt + \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2, \\ dp &= \eta_v' dt + \gamma_1' d\mu_1 + \gamma_2' d\mu_2, \\ dp &= \eta_v'' dt + \gamma_1'' d\mu_1 + \gamma_2'' d\mu_2, \end{aligned}$$

[433] so erhalten wir

$$d\sigma = \frac{B}{A} dt + \frac{C}{A} dp, \quad (581)$$

wo

$$A = \gamma_1'' \gamma_2' - \gamma_1' \gamma_2'', \quad (582)$$

$$B = \begin{vmatrix} \eta_s & \Gamma_1 & \Gamma_2 \\ \eta_v' & \gamma_1' & \gamma_2' \\ \eta_v'' & \gamma_1'' & \gamma_2'' \end{vmatrix}, \quad (583)$$

$$C = \Gamma_1 (\gamma_2'' - \gamma_2') + \Gamma_2 (\gamma_1' - \gamma_1''). \quad (584)$$

Es ist zu bemerken, dass A gleich Null wird, wenn die Zusammensetzung der beiden homogenen Massen identisch ist, während B und C es im Allgemeinen nicht werden, und dass der Werth von A negativ oder positiv ist, je nachdem die mit ' bezeichnete Masse den mit $_1$ bezeichneten Bestandtheil in grösserer oder geringerer Menge enthält, als die andere Masse. Daher werden die Werthe von $\left(\frac{d\sigma}{dt}\right)_p$ und $\left(\frac{d\sigma}{dp}\right)_t$ beide unendlich; wenn der Unterschied in der Zusammensetzung der Massen verschwindet, und sie wechseln ihre Zeichen, wenn der grössere Antheil eines Bestandtheils von einer Masse in die andere übergeht. Dies könnte aus den Sätzen S. 118 über coexistirende Phasen von gleicher Zusammensetzung abgeleitet werden, aus denen hervorgeht, dass wenn zwei coexistirende Phasen nahezu die gleiche Zusammensetzung haben, eine kleine Aenderung des Druckes oder der Temperatur eine verhältnissmässig grosse Aenderung in der Zusammensetzung der Phasen verursacht. Gleiche Beziehungen ergeben sich aus der graphischen Methode, die S. 149, Fig. 6, dargestellt ist.

In Beziehung auf Gasmenge, welche dem Dalton'schen Gesetz gehorchen, werden wir nur die Grundgleichung für ebene Flächen betrachten und annehmen, dass nur ein Bestandtheil in der Flüssigkeit vorhanden ist, welcher nicht ein Theil des Gasgemenges ist. Wir haben bereits gesehen, dass wir bei der Beschränkung der Grundgleichung auf ebene Flächen von einem Potential uns dadurch unabhängig machen können, dass wir eine Theilungsfläche wählen, für welche die Flächendichte dieses Bestandtheiles Null wird. Es geschehe dies für den [nur in der Flüssigkeit vorkommenden Bestandtheil, wenn ein solcher vorhanden ist; ist kein solcher zugegen, so geschehe es mit einem Gasbestandtheil. Die übrigen Potentiale mögen mittelst der Grundgleichungen für einfache Gase eliminirt werden. Auf diese Weise können wir eine Gleichung zwischen der Oberflächenspannung, der Temperatur und den Einzeldrucken der verschiedenen Gase im Gemenge, oder diesen Einzeldrucken weniger einem erhalten. Wenn wir nun $d\mu_2$, $d\mu_3$, etc. aus den Gleichungen

$$\begin{aligned}
 [434] \quad d\sigma &= -\eta_{s(1)} dt - \Gamma_{2(1)} d\mu_2 - \Gamma_{3(1)} d\mu_3 - \text{etc.} \\
 dp_2 &= r_{v2} dt + \gamma_2 d\mu_2 \\
 dp_3 &= r_{v3} dt + \gamma_3 d\mu_3
 \end{aligned}$$

eliminiren etc., wo das Zeichen sich auf den Bestandtheil bezieht, dessen Flächendichte gleich Null gemacht worden ist, während γ_2 , γ_3 , etc. die Dichten, p_2 , p_3 etc. die Drucke, r_{v2} , r_{v3} etc. die Dichten der Entropie der verschiedenen Gase sind, so erhalten wir

$$\begin{aligned}
 d\sigma &= - \left(\eta_{s(1)} - \frac{\Gamma_{2(1)}}{\gamma_2} r_{v2} - \frac{\Gamma_{3(1)}}{\gamma_3} r_{v3} - \text{etc.} \right) dt \\
 &\quad - \frac{\Gamma_{2(1)}}{\gamma_2} dp_2 - \frac{\Gamma_{3(1)}}{\gamma_3} dp_3 - \text{etc.} \quad (585)
 \end{aligned}$$

Diese Gleichung liefert die Werthe der Differentialcoefficienten von σ nach t , p_2 , p_3 etc., welche denen gleich gesetzt werden können, die durch Differenziren der Gleichung zwischen diesen Veränderlichen erhalten werden.

Thermische und mechanische Beziehungen für die Vergrößerung einer Unstetigkeitsfläche.

Die Grundgleichung einer Unstetigkeitsfläche mit einem Bestandtheil oder zweien dient ausser zu statischen Anwendungen zur Bestimmung der bei der Vergrößerung der Fläche unter gewissen Bedingungen absorbirten Wärme.

Wir betrachten zunächst den Fall, dass nur ein einziger Bestandtheil vorhanden ist. Wir können die Fläche als eben behandeln und die Theilungsfläche so legen, dass Flächendichte des einzigen Bestandtheils Null wird. (Vgl. S. 276.) Lassen wir die Fläche um die Einheit wachsen, ohne dass die Temperatur oder die Menge von Flüssigkeit oder Dampf geändert wird, so wird die gesammte Entropie um $\eta_{s(1)}$ vermehrt. Nennen wir daher Q die Wärmemenge, welche unter diesen Bedingungen zugeführt werden muss, so haben wir

$$Q = t \eta_{s(1)}, \quad (586)$$

und nach (514)

$$Q = -t \frac{d\sigma}{dt} = -\frac{d\sigma}{d \log t}. \quad (587)$$

Es ist zu bemerken, dass die Bedingung constanter Mengen von Flüssigkeit und Dampf, wie sie durch die angenommene Theilungsfläche bestimmt werden, der Bedingung äquivalent ist, dass das Gesamtvolum constant bleiben soll.

[435] Wird weiter die Fläche ohne Zufuhr von Wärme vergrößert, während der Druck in der Flüssigkeit und im Dampfe constant bleibt, so muss offenbar die Temperatur durch Condensation des Dampfes constant erhalten werden. Nennen wir M die Masse des für die Flächeneinheit verdichteten Dampfes und $\eta_{m'}$ und $\eta_{m''}$ die Entropieen der Flüssigkeit und des Dampfes für die Masseneinheit, so erfordert die Bedingung der Wärmezufuhr Null, dass

$$M(\eta_{m''} - \eta_{m'}) = \eta_{s(1)}. \quad (588)$$

Die Volumzunahme der Flüssigkeit ist

$$\frac{\eta_{s(1)}}{\gamma'(\eta_{m''} - \eta_{m'})}, \quad (589)$$

und die Volumverminderung des Dampfes

$$\frac{\eta_{s(1)}}{\gamma''(\eta_{m''} - \eta_{m'})}. \quad (590)$$

Somit erhalten wir die von den äusseren Körpern zur Erhaltung des Druckes gethane Arbeit (für die Einheit entstandener Fläche)

$$W = \frac{p \eta_{s(1)}}{\eta_{m''} - \eta_{m'}} \left(\frac{1}{\gamma''} - \frac{1}{\gamma'} \right) \quad (591)$$

und nach (514) und (131)

$$W = -p \frac{d\sigma}{dt} \frac{dt}{dp} = -p \frac{d\sigma}{dp} = -\frac{d\sigma}{d \log p}. \quad (592)$$

Die unmittelbar zur Vergrößerung der Schicht aufgewendete Arbeit ist offenbar gleich σ .

Wir betrachten nun den Fall, in welchem zwei Bestandtheile vorhanden sind, von denen keiner auf die Fläche allein beschränkt ist. Da wir nicht durch eine Theilungsfläche die Oberflächendichte beider Stoffe gleich Null machen können, so wird es am besten sein, die Spannungsfläche als Theilungsfläche anzusehen. Indessen können wir die Formeln durch die Wahl solcher Stoffe zu Bestandtheilen vereinfachen, dass jede homogene Masse aus einem einzelnen Bestandtheil besteht. Die auf solche Bestandtheile bezüglichen Grössen werden wie auf S. 312 unterschieden werden. Wird die Fläche um die Flächeneinheit vergrössert, während Wärme zugeführt wird, um die Temperatur constant zu halten, und wird der Druck der homogenen Massen gleichfalls constant erhalten, so wird nothwendigerweise die Phase dieser Massen unverändert bleiben, während die Menge der einen um F' , die der anderen um F'' vermindert wird. Daher werden ihre Entropieen um $\frac{F'}{\gamma'} \eta_{v'}$ und $\frac{F''}{\gamma''} \eta_{v''}$ abnehmen [436]. Da die Fläche die Entropiezunahme r_s erfährt, so nimmt die Gesamtmenge der Entropie zu um

$$r_s - \frac{F'}{\gamma'} \eta_{v'} - \frac{F''}{\gamma''} \eta_{v''},$$

welche gemäss Gleichung (580) gleich

$$- \left(\frac{d\sigma}{dt} \right)_p$$

ist. Demnach ist die der Fläche zugeführte Wärmemenge Q gleich

$$Q = -t \left(\frac{d\sigma}{dt} \right)_p - \left(\frac{d\sigma}{d \log t} \right)_p \quad (593)$$

Wir müssen den Unterschied zwischen dieser Formel und (587) betonen. In (593) ist die Wärmemenge Q dadurch bestimmt, dass die Temperatur und die Drucke constant bleiben. In (587) bestehen dieselben Bedingungen, sie sind aber unzureichend, um die Wärmemenge zu bestimmen. Die Zusatzbedingung, durch welche Q bestimmt ist, kann am einfachsten dadurch ausgedrückt werden, dass das Gesamtvolum constant bleiben muss. Weiter ist der Differentialcoefficient in (593) für constantes p defint, im Differentialcoefficienten von (587) kann p nicht als constant angesehen werden, und es ist keine Bedingung nöthig, damit der Ausdruck einen bestimmten Werth annimmt. Indessen ist es trotz des Unterschiedes der beiden Fälle durchaus möglich, einen einzigen Beweis, der auf beide anwendbar ist, zu führen. Dies kann durch Betrachtung eines Kreislaufes

von Vorgängen nach der von Sir William Thomson, der zuerst diese Beziehungen feststellte¹⁾, angewendeten Methode geschehen.

Die Volumverminderung (für die Einheit gebildeter Oberfläche) ist

$$V = \frac{F'}{\gamma'} + \frac{F''}{\gamma''} = - \left(\frac{d\sigma}{dp} \right)_t; \quad (594)$$

und die (für die Bildung der Flächeneinheit) durch die äusseren Körper, welche den Druck constant erhalten, gethane Arbeit ist

$$W = - p \left(\frac{d\sigma}{dp} \right)_t = - \left(\frac{d\sigma}{d \log p} \right)_t. \quad (595)$$

Vergleiche Gleichung (592).

Die Werthe von Q und W können auch als Functionen der den gewöhnlichen Bestandtheilen zugehörigen Grössen ausgedrückt werden. Durch Substitution der in (581) gegebenen Werthe der Differentialcoefficienten in (593) und (595) erhalten wir

$$[437] \quad Q = - t \frac{B}{A}, \quad W = - p \frac{C}{A},$$

wo A , B und C die durch (582) bis (584) gegebenen Ausdrücke sind. Es ist zu bemerken, dass die Werthe von Q und W im Allgemeinen für die Unstetigkeitsfläche zwischen coexistirenden Phasen von verschwindender Verschiedenheit der Zusammensetzung unendlich werden, und mit der Grösse A ihr Zeichen wechseln. Sind die Phasen absolut identisch in der Zusammensetzung, so ist es im Allgemeinen nicht möglich, die Wirkung einer Vergrösserung der Unstetigkeitsfläche durch irgend welche Wärmezufuhr zu compensiren. Denn die Substanz an der Fläche wird im Allgemeinen nicht dieselbe Zusammensetzung haben, wie die homogenen Massen, und die zur Bildung der neuen Fläche erforderliche Substanz kann diesen Massen nicht entzogen werden, ohne ihre Phase zu ändern. Die unendlichen Werthe von Q und W erklären sich durch die Thatsache, dass wenn die Phasen in der Zusammensetzung nahezu identisch werden, die Ausdehnung der Unstetigkeitsfläche von der Verdampfung oder Verflüssigung einer sehr grossen Masse begleitet ist, je nachdem die Flüssigkeit oder der Dampf mehr von dem Bestandtheil enthält, welcher für die Bildung der Unstetigkeitsfläche nothwendig ist.

Wenn wir statt der zur Erhaltung der Unveränderlichkeit der Phasen bei der Vergrösserung der Unstetigkeitsfläche nöthigen Wärmemenge die Temperaturänderung betrachten, welche durch die Ver-

1) Proc. Roy. Soc. 9, 255. 1858 oder Phil. Mag. (4) 17, 61.

grösserung der Fläche bei constantem Drücken hervorgebracht wird, so ergibt sich, dass diese Temperaturänderung ihr Zeichen mit $\gamma_1''\gamma_2' - \gamma_1'\gamma_2''$ ändert, und mit dieser Grösse gleich Null wird, d. h. sie wird gleich Null, wenn die Zusammensetzung der Phasen die gleiche wird. Dies kann aus den Sätzen auf S. 118 oder aus einer Betrachtung der Figur auf S. 149 abgeleitet werden. Ist zu Anfang die Zusammensetzung der homogenen Massen absolut identisch, so wird die Wirkung einer endlichen Vergrösserung oder Verkleinerung der Unstetigkeitsfläche die gleiche sein; — der eine Vorgang oder der andere wird die Temperatur zum Sinken oder Steigen bringen, je nachdem die Temperatur für constanten Druck ein Maximum oder Minimum ist.

Die Wirkung der Vergrösserung einer Unstetigkeitsfläche, welche am leichtesten nachgewiesen werden kann, ist der Einfluss auf die Spannung, bevor sich das Gleichgewicht in den angrenzenden Massen wiederhergestellt hat. Eine neue Fläche zwischen coexistirenden Phasen kann in diesem Zusammenhange als ein Grenzfall einer vor kurzem gedehnten Oberfläche gelten. Ist genügende Zeit nach der Dehnung einer Fläche, welche sich ursprünglich im Gleichgewicht mit den angrenzenden Phasen befand, verlaufen, so wird die Oberflächenspannung offenbar wesentlich ihren früheren Werth haben, ausser es sind Stoffe zugegen, welche entweder gar nicht [438] in den angrenzenden Massen vorhanden sind, oder in Mengen, welche mit denen vergleichbar sind, in welchen sie in der Fläche existiren. Eine frisch gebildete oder gedehnte Fläche kann aber eine sehr abweichende Spannung haben.

Dies wird indessen nicht der Fall sein, wenn nur ein einziger Bestandtheil vorhanden ist, da alle zum Gleichgewicht erforderlichen Vorgänge auf eine Schicht von unmerklicher Dicke beschränkt sind, und keine bestimmbare Zeit zu ihrer Vollendung brauchen.

Sind zwei Bestandtheile vorhanden, von denen keiner auf die Unstetigkeitsfläche beschränkt ist, so beansprucht die Wiederherstellung des Gleichgewichts nach der Dehnung der Fläche keinen Vorgang, welcher in das Innere der Massen reicht, ausgenommen der Uebergang der Wärme zwischen der Unstetigkeitsfläche und dem Inneren der Masse. Aus Gleichung (593) geht hervor, dass wenn mit steigender Temperatur die Oberflächenspannung abnimmt, bei der Dehnung der Fläche Wärme zugeführt werden muss, damit die Temperatur unverändert bleibt, d. h. die Wirkung der Dehnung auf die Fläche ist eine Abkühlung derselben; nimmt aber die Spannung einer Fläche

mit der Temperatur zu, so ist die Wirkung einer Dehnung die Erhöhung der Temperatur. Eine Verkleinerung der Oberfläche hat natürlich die entgegengesetzte Wirkung. Jedoch wird die zur Wiederherstellung eines hinlänglichen Wärmegleichgewichts nach einer Dehnung oder Zusammenziehung erforderliche Zeit in den meisten Fällen sehr kurz sein.

Bezüglich der Bildung oder Dehnung einer Fläche zwischen zwei coexistirenden Phasen mit mehr als zwei Bestandtheilen sind zwei äusserste Fälle erwähnenswerth. Ist die Flächendichte jedes Bestandtheils äusserst klein im Verhältniss zu ihren Dichten in jeder der homogenen Massen, so kann die zur Bildung oder Dehnung der normalen Fläche erforderliche Substanz (und Wärme) aus der unmittelbaren Nähe der Fläche genommen werden, ohne dass die Eigenschaften der Massen, aus denen sie entfernt worden sind, sich merklich ändern. Hat aber eine dieser Flächendichten einen erheblichen Werth, während die Dichte desselben in jeder der homogenen Massen sehr klein ist, sowohl absolut, wie relativ zur Dichte der anderen Bestandtheile, so muss die zur Bildung oder Dehnung der Schicht erforderliche Substanz aus erheblicher Entfernung kommen. Beachten wir insbesondere, dass ein kleiner Dichteunterschied eines solchen Bestandtheils in einer der homogenen Massen wahrscheinlich einen erheblichen Unterschied in dem entsprechenden Potential hervorrufen wird (vgl. Gleichung (217)), und dass einem kleinen Unterschiede des Potentials ein erheblicher Unterschied in der [439] Spannung entspricht [vgl. Gl. (508)], so ist es einleuchtend, dass in diesem Falle eine erhebliche Zeit nach der Bildung einer neuen Fläche oder der Dehnung einer alten verlaufen wird, bis der alte Werth der Oberflächenspannung wiederhergestellt ist. In zwischenliegenden Fällen erfolgt die Wiederherstellung des Gleichgewichts mit verschiedenen Geschwindigkeiten.

Welches auch die Zahl der Bestandtheile sei, vorausgesetzt, dass sie grösser als eins ist, und wie schnell oder langsam die Wiederherstellung stattfindet, so wird doch allgemein die Dehnung der Fläche eine Zunahme der Spannung verursachen, und die Zusammenziehung eine Abnahme. Somit wird im Allgemeinen eine frische Fläche zwischen zwei coexistirenden Phasen eine grössere Spannung haben, als eine alte¹⁾. Durch die Benutzung frischer Flächen kann man bei

¹⁾ Werden indessen homogene Massen, welche coexistirende Phasen nicht haben, in Berührung gebracht, so kann die Oberflächenspannung im Laufe der Zeit zunehmen. Die Oberflächenspannung eines in einem grossen Raum befindlichen

Capillaritätsversuchen zuweilen die Wirkung kleinster Mengen fremder Stoffe vermeiden, welche ohne unsere Kenntniss oder gegen unsere Absicht in den Flüssigkeiten gegenwärtig sind, welche sich in der untersuchten Fläche berühren.

Erfolgt die Herstellung des Gleichgewichts schnell, so wird die Aenderung der Spannung gegen ihren normalen Werth besonders während der Dehnung und Schrumpfung der Fläche merkbar werden und die Erscheinungen ähneln denen der Zähigkeit, nur dass die Aenderungen der Spannung, welche von Aenderungen der Dichten in und bei der Fläche herrühren, die gleichen nach allen Richtungen sein werden, während die von einer der Zähigkeit wirklich analogen Eigenschaft der Fläche herrührenden Aenderungen der Spannung am grössten in der Richtung der schnellsten Dehnung sein würden.

Es möge hier die Verschiedenheit des Einflusses von Spuren solcher Stoffe in den homogenen Massen erwähnt werden, welche die Spannung steigern, und welche sie vermindern. Wenn die Volumdichten eines Bestandtheils sehr klein sind, so kann seine Flächendichte einen erheblichen positiven, aber nur einen sehr kleinen negativen Werth haben¹⁾. Denn der negative Werth kann (numerisch) nicht über das Produkt der grösseren Volumdichte mit der Dicke der nichthomogenen [440] Schicht hinausgehen. Jede dieser Grössen ist äusserst klein. Die positive Flächendichte ist von derselben Grössenordnung wie die Dicke der nichthomogenen Schicht, ist aber nicht nothwendig klein im Verhältniss zu anderen Flächendichten, weil die Volumdichten desselben Stoffes in den angrenzenden Massen klein sind. Nun nimmt das Potential eines Stoffes, welcher einen sehr kleinen Theil einer homogenen Masse bildet, sicherlich zu, und zwar wahrscheinlich sehr schnell, wenn der Antheil dieses Stoffes vermehrt wird. (Vgl. (171) und (217).) Druck, Temperatur und die anderen Potentiale werden sich nicht merklich ändern. (Vgl. Gl. (98).) Die Wirkung dieser Potentialzunahme auf die Spannung wird proportional der Flächendichte sein, und zwar wird sie die Spannung

Tropfens Alcohol und Wasser wird in dem Masse zunehmen, als das Potential für Alcohol in dem Raum gleichförmig wird und sich in der Nähe der Unstetigkeitsfläche vermindert.

1) Es ist hier vorausgesetzt, dass als Bestandtheile solche Stoffe gewählt sind, welche nicht einer Spaltung in andere, in der homogenen Masse unabhängig veränderliche Bestandtheile fähig sind. In einem Gemenge von Alcohol und Wasser müssen beispielsweise die Bestandtheile reiner Alcohol und reines Wasser sein.

vermindern, wenn die Flächendichte positiv ist. (Vgl. 508.) Es ist daher völlig möglich, dass eine sehr kleine Spur eines Stoffes in den homogenen Massen erheblich die Spannung verkleinern kann, nicht aber, dass eine solche Spur sie beträchtlich vermehrt¹⁾.

Undurchlässige Schichten.

Wir haben bei der Behandlung der Unstetigkeitsflächen bisher vorausgesetzt, dass diese dem Durchgang der Bestandtheile von einer der homogenen Massen zur anderen kein Hinderniss bereiten. Doch muss auch der Fall erwogen werden, wo an der Unstetigkeitsfläche sich eine Schicht befindet, welche für einige oder alle [441] Bestandtheile der angrenzenden Massen undurchdringlich ist. Dies mag z. B. der Fall sein, wenn eine Schicht von Oel auf einer Wasseroberfläche ausgebreitet ist, selbst wenn die Schicht zu dünn ist, um die Eigenschaften des Oels in Masse zu zeigen. Wenn in solchen Fällen zwischen den angrenzenden Massen eine Verbindung durch andere Theile des Gebildes, welchem sie angehören, derart besteht, dass die fraglichen Bestandtheile frei von einer Masse zur anderen übergehen können, so kann die Unmöglichkeit eines unmittelbaren Ueberganges durch die Schicht als ein unwesentlicher Umstand angesehen werden, in-

¹⁾ Aus den Versuchen von E. Duclaux (Ann. chim. phys. (4) 21, 383) folgt, dass ein Procent Alcohol in Wasser dessen Oberflächenspannung auf 0.933 vermindert, wenn der Werth für reines Wasser als Einheit genommen wird. Die Versuche sind nicht bis zum reinen Alcohol ausgedehnt, jedoch sind die Unterschiede der Spannungen von Mischungen aus Alcohol und Wasser mit 10 und 20 Procent Wasser verhältnissmässig gering, indem die Werthe 0.922 und 0.936 betragen.

Nach demselben Autor (a. a. O. S. 427) vermindert $\frac{1}{4}$ Marseiller Seife die Oberflächenspannung des Wassers um ein Viertel, $\frac{1}{2}$ um die Hälfte. Diese Bestimmungen sind ebenso wie die bezüglich Alcohol und Wasser, nach der Tropfenmethode ausgeführt worden, indem die Gewichte der Tropfen verschiedener Flüssigkeiten (aus derselben Pipette) als proportional deren Oberflächenspannungen angesehen wurden.

Hr. Athanase Dupré hat die Oberflächenspannungen von Seifenlösungen nach verschiedenen Methoden bestimmt. Eine statische Methode ergiebt für einen Theil gewöhnlicher Seife in 5000 Theilen Wasser eine Oberflächenspannung, die etwa halb so gross ist, wie die des reinen Wassers. Wird aber die Spannung an einem Strahl nahe der Oeffnung gemessen, so ist der Werth (für dieselbe Lösung) wesentlich gleich dem für reines Wasser. Er erklärt diese verschiedenen Werthe der Oberflächenspannung derselben Lösung ebenso wie die grosse Wirkung, welche eine kleine Menge Seife oder einer anderen unbedeutenden Unreinigkeit auf die Oberflächenspannung des Wassers verursachen kann, durch die Tendenz der Seife oder des anderen Stoffes, eine Schicht auf der Oberfläche der Flüssigkeit zu bilden (vgl. Ann. chim. phys. (4) 7, 409 und 9, 379).

sofern als Gleichgewichtszustände betrachtet werden, und unsere Formeln erfordern keine Aenderung. Ist aber eine solche unmittelbare Verbindung nicht vorhanden, so kann das Potential für jeden Bestandtheil, für welchen die Schicht undurchlässig ist, ganz verschiedene Werthe an verschiedenen Seiten der Schicht haben, und dieser Fall beansprucht offenbar eine Abänderung unseres gebräuchlichen Verfahrens.

Eine einzige Betrachtung führt uns zu der angemessenen Behandlungsweise derartiger Fälle. Kann ein gewisser Bestandtheil, welcher sich auf beiden Seiten der Schicht befindet, nicht von einer Seite auf die andere hinübergehen, so kann die Thatsache, dass der Antheil des Bestandtheils, welcher sich auf einer Seite befindet, dieselbe Art Materie wie der Theil auf der anderen Seite ist, unberücksichtigt bleiben. Wir können daher μ_1 für das Potential des Bestandtheils auf einer Seite schreiben, und μ_2 für das Potential desselben Stoffes (welcher wie ein verschiedener zu behandeln ist) auf der anderen Seite, m_1^s für den Ueberschuss der Menge des Stoffes auf einer Seite der Schicht über die Menge des, welche sich an dieser Seite der Theilungsfläche (ob diese durch die Spannungsfläche oder sonst irgendwie bestimmt ist) befinden würde, wenn die Dichte des Stoffes in der Nähe der Theilungsfläche dieselbe wäre, wie in der Ferne, und m_2^s für die entsprechende Grösse bezüglich der anderen Seite der Schicht und der Theilungsfläche. Nach demselben Prinzip können wir Γ_1 und Γ_2 zur Bezeichnung der Werthe von m_1^s und m_2^s für die Flächeneinheit benutzen, und $m_1', m_2'', \gamma_1', \gamma_2''$ zur Bezeichnung der Mengen und ihrer Dichten in den beiden homogenen Massen.

Mit einer solchen Bezeichnungsweise, welche auf Fälle ausgedehnt werden kann, in denen die Schicht für eine beliebige Anzahl von Bestandtheilen undurchdringlich ist, werden die Gleichungen bezüglich der Fläche und der angrenzenden Massen offenbar dieselbe Gestalt haben, als wenn die durch die verschiedenen Suffixe unterschiedenen Stoffe wirklich verschieden wären. Die Oberflächenspannung wird eine Function von μ_1 und μ_2 nebst der Temperatur und den Potentialen der anderen Bestandtheile sein, und $-\Gamma_1, -\Gamma_2$ sind die Differentialquotienten derselben nach μ_1 und μ_2 . Mit einem Wort, alle die oben dargelegten allgemeinen Beziehungen können auf diesen Fall angewendet werden, wenn [442] wir stets dessen eingedenk sind, den Bestandtheil als unabhängigen Stoff zu behandeln, je nachdem er auf einer Seite der undurchdringlichen Schicht ist, oder auf der anderen.

Ist für den mit μ_1 und μ_2 bezeichneten Bestandtheil durch andere Theile des Gebildes (oder durch andere Stellen in der Schicht) freier Durchgang vorhanden, so haben wir im Falle des Gleichgewichts $\mu_1 = \mu_2$. Wünschen wir die Grundgleichung für die Fläche unter Befriedigung dieser Bedingung ohne Rücksicht auf andere mögliche Zustände der Fläche zu erhalten, so können wir für μ_1 und μ_2 ein einziges Zeichen in der allgemeineren Form der Grundgleichung gebrauchen. Es können auch Fälle vorkommen, wo die Undurchdringlichkeit keine vollkommene ist, sondern nur der Durchgang einiger Bestandtheile äusserst langsam. In solchen Fällen wird es nothwendig sein, wenigstens zwei verschiedene Grundgleichungen zu unterscheiden, von denen sich eine auf den angenäherten Gleichgewichtszustand bezieht, welcher sich schnell herstellt, die andere auf den letzten Zustand vollkommenen Gleichgewichts. Die letztere kann aus der ersten durch die oben angegebenen Substitutionen abgeleitet werden.

Die Bedingungen inneren Gleichgewichts für ein Gebilde heterogener flüssiger Massen ohne Vernachlässigung des Einflusses der Unstetigkeitsflächen und der Schwere.

Wir suchen nun den vollständigen Werth der Aenderung der Energie eines Gebildes aus heterogenen flüssigen Massen, in welchen der Einfluss der Unstetigkeitsflächen und der Schwere berücksichtigt werden soll, und leiten aus demselben die Bedingungen des inneren Gleichgewichts für solch ein Gebilde ab. Uebereinstimmend mit dem früher entwickelten Verfahren muss die innere Energie (d. h. der von der Schwere unabhängige Theil der Energie) die Entropie und die Menge der einzelnen Bestandtheile in zwei Theile getrennt werden, von denen wir einen als zu den Flächen gehörig, welche die annähernd homogenen Massen scheiden, und den anderen als den Massen gehörig betrachten. Die Elemente der inneren Energie, Entropie etc. für das Flächenelement Ds werden mit $D\varepsilon^s$, $D\eta^s$, Dm_1^s , Dm_2^s , etc., und die für das Volumelement Dv mit $D\varepsilon^v$, $D\eta^v$, Dm_1^v , Dm_2^v , etc. bezeichnet werden. Ebenso benutzen wir Dm^s oder ΓDs und Dm^v oder γDv um die gesammte Menge Materie zu bezeichnen, welche sich auf das Element Ds , resp. Dv beziehen. Das ist

$$Dm^s = \Gamma Ds = Dm_1^s + Dm_2^s + \text{etc.} \quad (597)$$

$$Dm^v = \gamma Dv = Dm_1^v + Dm_2^v + \text{etc.} \quad (598)$$

Der der Schwere zuzuschreibende Theil der Energie muss gleichfalls [443] in zwei Antheile zerlegt werden, von denen einer sich auf die

Elemente Dm^s , der andere auf die Elemente Dm^v bezieht. Der vollständige Werth der Energieänderung des Gebildes wird durch den Ausdruck

$$\delta f D\varepsilon^v + \delta f D\varepsilon^s + \delta f g z Dm^v + \delta f g z Dm^s \quad (599)$$

dargestellt, wo g die Schwerkraft und z die Höhe des Elements über einer festen horizontalen Ebene ist.

Es wird bequem sein, uns zuerst auf die Betrachtung umkehrbarer Aenderungen zu beschränken. Dies schliesst die Bildung neuer Massen oder Flächen aus. Wir können daher jede verschwindend kleine Aenderung im Zustande des Gebildes als aus verschwindend kleinen Aenderungen der auf die einzelnen Elemente bezüglichen Grössen zusammengesetzt betrachten, und das Variationszeichen in den vorstehenden Formeln unter das Integrationszeichen bringen. Substituiren wir dann für $\delta D\varepsilon^v$, $\delta D\varepsilon^s$, δDm^v , δDm^s die durch die Gleichungen (13), (497), (597), (598) gegebenen Werthe, so erhalten wir als Gleichgewichtsbedingung für umkehrbare Variationen des inneren Zustandes des Gebildes

$$\begin{aligned} & f t \delta D\eta^v - f p \delta Dv + f \mu_1 \delta Dm_1^v + f \mu_2 \delta Dm_2^v + \text{etc.} \\ & + f t \delta D\eta^s + f \sigma \delta Ds + f \mu_1 \delta Dm_1^s + f \mu_2 \delta Dm_2^s + \text{etc.} \\ & \quad + f g \delta z Dm^v + f g z \delta Dm_1^v + f g z \delta Dm_2^v + \text{etc.} \\ & \quad + f g \delta z Dm^s + f g z \delta Dm_1^s + f g z \delta Dm_2^s + \text{etc.} = 0. \quad (600) \end{aligned}$$

Da Gleichung (497) sich auf Unstetigkeitsflächen bezieht, welche ursprünglich im Gleichgewicht sich befinden, so könnte es scheinen, als wäre diese Bedingung für das Gleichgewicht zwar stets nothwendig, aber nicht immer genügend. Aus der Form der Bedingung ist indessen einleuchtend, dass sie die einzelnen Gleichgewichtsbedingungen bezüglich jeder möglichen Aenderung des Gebildes, oder umkehrbaren Aenderungen in der Vertheilung der Entropie der verschiedenen Bestandtheile enthält. Sie umfasst daher alle die Beziehungen zwischen den verschiedenen Theilen des Gebildes, welche zum Gleichgewicht nothwendig sind, soweit umkehrbare Aenderungen in Betracht kommen. (Die nothwendigen Beziehungen zwischen den verschiedenen Grössen, die jedem Element der betrachteten Massen und Flächen angehören, werden durch die Grundgleichung der betrachteten Masse oder Fläche dargestellt, oder können unmittelbar aus ihnen abgeleitet werden. Vgl. S. 102—106 und 270—273.)

Die Variationen in (600) sind den Bedingungen unterworfen, welche aus der Beschaffenheit des Gebildes und aus der Voraussetzung herrühren, dass durch alle Aenderungen des Gebildes äussere Körper

nicht betroffen werden. Diese Voraussetzung ist nothwendig, oder wir müssen die Aenderungen im Zustande der äusseren Körper berücksichtigen, und sie ist offenbar zulässig, wenn wir die Gleichgewichtsbedingungen für das Innere des Gebildes¹⁾ suchen. Bevor wir aber die Bedingungsgleichungen im Einzelnen betrachten, können wir die Gleichgewichtsbedingung (600) in die drei Bedingungen trennen:

$$f t \delta D\eta^v + f t \delta D\eta^s = 0, \quad (601)$$

$$-f p \delta Dv + f \sigma \delta Ds + f g \delta z Dm^v + f g \delta z Dm^s = 0, \quad (602)$$

$$\begin{aligned} & f \mu_1 \delta Dm_1^v + f \mu_1 \delta Dm_1^s + f g z \delta Dm_1^v + f g z \delta Dm_1^s \\ & + f \mu_2 \delta Dm_2^v + f \mu_2 \delta Dm_2^s + f g z \delta Dm_2^v + f g z \delta Dm_2^s \\ & + \text{etc.} = 0. \end{aligned} \quad (603)$$

Denn die Variationen, welche in jeder der drei Gleichungen vorkommen, sind offenbar unabhängig von denen in den beiden anderen, und die Bedingungsgleichungen beziehen sich auf eine oder die andere Gleichung gesondert.

Die Variationen in der Bedingung (601) sind der Bedingung unterworfen, dass die Entropie des ganzen Gebildes constant bleiben muss. Dies kann durch die Gleichung ausgedrückt werden

$$f \delta D\eta^v + f \delta D\eta^s = 0. \quad (604)$$

Um der auf diese Weise eingeschränkten Bedingung zu genügen, ist es nothwendig und ausreichend, dass

$$t = \text{const.} \quad (605)$$

durch das ganze Gebilde, was die Bedingung des thermischen Gleichgewichts ist.

Die Bedingungen des mechanischen Gleichgewichts, oder die auf die mögliche Formänderung des Gebildes bezüglichen sind in (602) enthalten und können auch geschrieben werden

$$-f p \delta Dv + f \sigma \delta Ds + f g \gamma \delta z Dv + f g F \delta z Ds = 0. \quad (606)$$

1) Wir haben zuweilen dieser Voraussetzung einen bei Problemen, in welchen der besondere Zustand der Materie in der Nähe von Unstetigkeitsflächen vernachlässigt werden konnte, physikalischen Ausdruck gegeben, indem wir das Gebilde als von einer starren und undurchdringlichen Hülle umgeben ansehen. Jedoch würde uns die genauere Behandlungsweise, welche wir jetzt dem Gleichgewichtsproblem angedeihen lassen, nöthigen, Rücksicht auf den Einfluss der Hülle auf die unmittelbar angrenzende Materie zu nehmen. Da dies die Betrachtung von Unstetigkeitsflächen zwischen festen und flüssigen Körpern voraussetzt, und wir uns gegenwärtig auf die Betrachtung des Gleichgewichts flüssiger Massen beschränken wollen, so geben wir die Annahme einer undurchdringlichen Hülle auf, und betrachten das Gebilde einfach als durch eine imaginäre Fläche begrenzt, welche keine Unstetigkeitsfläche ist. Die Variationen des Systems dürfen weder die Fläche umgestalten, noch die ausserhalb derselben liegende Materie beeinflussen.

Es ist zu bemerken, dass diese Bedingung dieselbe Gestalt hat, als wären die verschiedenen Flüssigkeiten durch elastische Häute getrennt, welche frei von Starrheit sind und eine nach allen Richtungen in der Ebene der Fläche gleiche Spannung besitzen. Die Variationen in dieser Formel [445] sind abgesehen von ihren nothwendigen geometrischen Beziehungen der Bedingung unterworfen, dass die äussere Fläche des Gebildes und die Linien, in welchen die Unstetigkeitsflächen sie treffen, unverrückbar sind. Die Formel kann nach einer der gebräuchlichen Methoden reducirt werden, um die besonderen Bedingungen des mechanischen Gleichgewichts zu ergeben. Das nachstehende Verfahren führt uns vielleicht auf dem kürzesten Wege zu dem gewünschten Ziele.

Es ist zu bemerken, dass die mit δ behafteten Grössen in (606) sich ausschliesslich auf die Lage und Grösse der Volum- und Flächenelemente beziehen, in welche das Gebilde getheilt ist, und dass die Variationen δp und $\delta \sigma$ in die Formeln weder explicit noch implicit eingehen. Die Bedingungsgleichungen, welche diese Formel betreffen, beziehen sich gleichfalls ausschliesslich auf das Gebilde von geometrischen Elementen und enthalten weder δp noch $\delta \sigma$. Um daher zu bestimmen, ob die linke Seite der Gleichung den Werth Null für jede mögliche Variation des Gebildes von geometrischen Elementen hat, können wir für δp und $\delta \sigma$ beliebige Werthe annehmen, welche die Lösung der Aufgabe vereinfachen, ohne zu untersuchen, ob solche Werthe physisch möglich sind.

Wenn sich nun das Gebilde in seinem Anfangszustande befindet, so ist der Druck p in jedem der Theile, in welche das Gebilde durch die Spannungsfächen geschieden ist, eine Function der Coordinaten, welche die Stellung des Elements Dv bestimmen, auf das der Druck sich bezieht. Im geänderten Zustande des Gebildes wird das Element im Allgemeinen eine andere Stellung haben. Es möge die Variation δp ausschliesslich durch die Stellungsänderung des Elements Dv bestimmt sein. Dies kann durch die Gleichung

$$\delta p = \frac{dp}{dx} \delta x + \frac{dp}{dy} \delta y + \frac{dp}{dz} \delta z, \quad (607)$$

ausgedrückt werden, wo $\frac{dp}{dx}$, $\frac{dp}{dy}$, $\frac{dp}{dz}$ durch die erwähnte Function und δx , δy , δz durch die Aenderung in der Stellung des Elements Dv bestimmt sind.

Weiter ist im Anfangszustande des Gebildes die Spannung σ in jeder Unstetigkeitsfläche eine Function von zwei Coordinaten ω_1 ,

ω_2 , welche die Stellung des Elements $D\sigma$ bestimmen. Im geänderten Zustande des Gebildes wird dies Element im Allgemeinen eine andere Stellung haben. Die Aenderung der Stellung kann in eine Componente, die in der Fläche liegt, und in eine zweite normal zu derselben aufgelöst werden. Die Variation $\delta\sigma$ sei allein durch die erste dieser Componenten der Bewegung von Ds bestimmt. Dies kann durch die Gleichung ausgedrückt werden

$$\delta\sigma = \frac{d\sigma}{d\omega_1} \delta\omega_1 + \frac{d\sigma}{d\omega_2} \delta\omega_2, \quad (608)$$

[446] in welchen $\frac{d\sigma}{d\omega_1}$, $\frac{d\sigma}{d\omega_2}$ durch die erwähnte Function und $\delta\omega_1$, $\delta\omega_2$ durch die Componente der Bewegung von Ds bestimmt ist, welche in der Ebene der Fläche liegt.

Unter dieser Voraussetzung, die auch auf δp und δs anzuwenden ist, wenn diese implicite in einem Ausdruck enthalten sind, gehen wir zu der Reduction der Bedingung (606) über.

Mit Bezug auf ein jedes der Volume, in welche das Gebilde durch Unstetigkeitsflächen getheilt ist, können wir schreiben

$$f p \delta Dv = \delta f p Dv - f \delta p Dv.$$

Nun ist aber offenbar

$$\delta f p Dv = f p \delta N Ds,$$

wo das zweite Integral sich auf die Unstetigkeitsfläche bezieht, welche das betrachtete Volum begrenzt, und δN die normale Componente der Bewegung eines Oberflächenelements, auswärts gerechnet, bezeichnet. Daher ist

$$f p \delta Dv = f p \delta N Ds - f \delta p Dv.$$

Da die Gleichung für jedes einzelnè der Volume gilt, in welche das Gebilde getheilt ist, können wir für das ganze Gebilde schreiben

$$f p \delta Dv = f(p' - p'') \delta N Ds - f \delta p Dv, \quad (609)$$

wo p' und p'' die Drucke an den entgegengesetzten Seiten des Elements Ds bezeichnen und δN nach der mit doppelten Strichen bezeichneten Seite gerichtet ist.

Weiter ist für jede Unstetigkeitsfläche besonders

$$f \sigma \delta Ds = \delta f \sigma Ds - f \delta \sigma Ds,$$

und $\delta f \sigma Ds = f \sigma (c_1 + c_2) \delta N Ds + f \sigma \delta T Dl,$

wo c_1 und c_2 die Hauptkrümmungen der Fläche (positiv, wenn die Mittelpunkte auf der Seite liegen, welche der entgegengesetzt ist, nach welcher δN gemessen wird), Dl ein Element des Umfanges der Fläche

und δT die Componente der Bewegung dieser Fläche bezeichnet, welche in der Flächenebene liegt und senkrecht zum Umfange ist (positiv, wenn sie die Fläche vergrößert). Somit haben wir für das ganze Gebilde

$$f \sigma \delta Ds = f \sigma (c_1 + c_2) \delta N Ds + f \Sigma (\sigma \delta T) Dl - f \delta \sigma Ds, \quad (610)$$

wo die Integration des Elements Dl sich über alle Linien erstreckt, in welchen die Unstetigkeitsflächen zusammentreffen, und das Zeichen Σ eine Summirung über die verschiedenen Flächen bezeichnet, welche in einer solchen Linie zusammentreffen.

Durch die Gleichungen (609) und (610) wird die allgemeine Bedingung des mechanischen Gleichgewichts auf die Form gebracht

$$[447] \quad -f(p' - p'') \delta N Ds + f \delta p Dv + f \sigma (c_1 + c_2) \delta N Ds \\ + f \Sigma (\sigma \delta T) Dl - f \delta \sigma Ds + f g \gamma \delta z Dv + f g I \delta z Ds = 0.$$

Nach dem Ordnen und Zusammenfassen haben wir

$$f(g \gamma \delta z + \delta p) Dv \\ + f[(p'' - p') \delta N + \sigma (c_1 + c_2) \delta N + g I \delta z - \delta \sigma] Ds \\ + f \Sigma (\sigma \delta T) Dl = 0. \quad (611)$$

Damit der Bedingung Genüge geschieht, ist offenbar nöthig, dass die Coefficienten von Dv , Ds und Dl durch das ganze Gebilde Null werden.

Damit der Coefficient von Dv verschwindet, ist nothwendig und ausreichend, dass in jeder der Massen, in welche das Gebilde durch Spannungsflächen getheilt ist, p eine Function von z allein ist, so dass

$$\frac{dp}{dz} = -g \gamma. \quad (612)$$

Damit der Coefficient von Ds in allen Fällen verschwindet, ist nothwendig und ausreichend, dass er für normale und tangential Bewegungen der Fläche Null ist. Für normale Bewegungen können wir schreiben

$$\delta \sigma = 0 \quad \text{und} \quad \delta z = \cos \vartheta \delta N,$$

wo ϑ den Winkel zwischen der Normalen und einer senkrechten Linie bedeutet. Somit giebt die erste Bedingung die Gleichung

$$p' - p'' = \sigma (c_1 + c_2) + g I \cos \vartheta, \quad (613)$$

welche für jeden Punkt in allen Unstetigkeitsflächen gelten muss. Die Bedingung bezüglich der tangentialen Bewegungen zeigt, dass in jeder Spannungsfläche σ eine Function von z allein ist, so dass

$$\frac{d\sigma}{dz} = g I \quad (614)$$

Damit der Coefficient von Dl in (611) Null wird, müssen wir für jeden Punkt in allen Linien, in denen sich Unstetigkeitsflächen treffen, und für unendlich kleine Lagenänderungen der Linie haben

$$\Sigma (\sigma \delta T) = 0. \quad (615)$$

Diese Bedingung drückt offenbar dieselben Beziehungen zwischen den Spannungen der in der Linie zusammentreffenden Flächen und den Richtungen der Normalen zu dieser Linie, welche in den Ebenen der verschiedenen Flächen liegen, aus, welche für die Grössen und Richtungen von Kräften gelten, die in einer Ebene sich das Gleichgewicht halten.

In der Bedingung (603) sind die Variationen bezüglich der Bestandtheile gleich Null in allen Theilen des Gebildes anzusehen, in [448] welchen dieser Stoff kein wirklicher Bestandtheil¹⁾ ist. Das Gleiche gilt für die Bedingungsgleichungen, welche von der Gestalt sind:

$$\left. \begin{array}{l} f \delta Dm_1^y + f \delta Dm_1^z = 0 \\ f \delta Dm_2^y + f \delta Dm_2^z = 0 \\ \text{etc.} \end{array} \right\} \quad (616)$$

(Es ist hier vorausgesetzt, dass die verschiedenen Bestandtheile unabhängig sind, d. h. dass keiner aus den anderen gebildet werden kann, und dass die Theile des Gebildes, in welchen ein Bestandtheil wirklich vorhanden ist, nicht vollständig durch Theile getrennt sind, in welchen er nicht vorkommt.) Um der Bedingung (603) zu genügen, welche diesen Bedingungsgleichungen unterworfen ist, ist es nothwendig und ausreichend, dass jede der Bedingungen

$$\left. \begin{array}{l} \mu_1 + g z = M_1 \\ \mu_2 + g z = M_2 \\ \text{etc.} \end{array} \right\} \quad (617)$$

(wo $M_1, M_2, \text{etc.}$ Constanten sind) in den Theilen des Gebildes gelten soll, in denen der bezeichnete Stoff ein wirklicher Bestandtheil ist. Wir können hier die Gleichgewichtsbedingung bezüglich der möglichen Absorption eines Stoffes (der mit dem Suffix z zu bezeichnen ist) durch Theile des Gebildes hinzufügen, in denen er kein wirklicher Bestandtheil ist, nämlich dass der Ausdruck

1) Der Ausdruck wirklicher Bestandtheil ist für homogene Massen auf S. 77 defnirt worden, und die Definition kann auf Unstetigkeitsflächen ausgedehnt werden. Es ist zu bemerken, dass wenn ein Stoff ein wirklicher Bestandtheil einer der durch eine Unstetigkeitsfläche getrennter Massen ist, er als ein wirklicher Bestandtheil dieser Fläche angesehen werden muss; dasselbe gilt, wenn er in der Fläche vorhanden ist, aber in keiner der angrenzenden Massen.

$\mu_a + gz$ in solchen Theilen des Gebildes keinen kleineren Werth haben darf, als in einem angrenzenden Theil, in welchem der Stoff ein wirklicher Bestandtheil ist.

Aus der Gleichung (613) können wir mit (605) und (617) leicht die Differentialgleichung einer Spannungsfläche (im geometrischen Sinne des Wortes) erhalten, wenn p' , p'' und σ als Functionen der Temperatur und der Potentiale bekannt sind. Denn $c_1 + c_2$ und \mathcal{P} können als Functionen des ersten und zweiten Differentialen von z nach den horizontalen Coordinaten, und p' , p'' , σ und I als Functionen der Temperatur und der Potentiale dargestellt werden. Die Temperatur ist aber constant und für jedes Potential können wir $-gz$ plus einer Constanten setzen. So erhalten wir eine Gleichung, in welcher z und seine ersten und zweiten Differentialcoefficienten nach den horizontalen Coordinaten die einzigen Veränderlichen sind. Jedoch wird es selten nöthig sein, eine so exakte Methode zu benutzen. Innerhalb mässiger Höhenunterschiede können wir γ' , γ'' und σ als constant ansehen. Wir können dann die (aus (612) abgeleitete) Gleichung

$$d(p' - p'') = g(\gamma'' - \gamma') dz$$

integriren [449], wodurch sich ergibt

$$p' - p'' = g(\gamma'' - \gamma') z \tag{618}$$

wo z von der Horizontalebene, für welche $p' = p''$ ist, gerechnet werden muss. Setzen wir diesen Werth in (613) und vernachlässigen wir das Glied mit I , so haben wir

$$c_1 + c_2 = \frac{g(\gamma'' - \gamma')}{\sigma} z. \tag{619}$$

wo der Coefficient von z als constant anzusehen ist. Nun kann der Werth von z in einer Fläche von messbaren Dimensionen nicht sehr gross sein, wenn nicht $\gamma'' - \gamma'$ sehr klein ist. Wir können daher diese Gleichung als praktisch richtig ansehen, wenn die Dichten der angrenzenden Massen nicht sehr nahe gleich sind. Substituiren wir für die Summe der Krümmungen ihren Werth als Function der Differentialcoefficienten von z nach den horizontalen rechtwinkligen Coordinaten x und y , so haben wir

$$\frac{\left(1 + \frac{dz^2}{dy^2}\right) \frac{d^2z}{dx^2} - 2 \frac{dz}{dx} \frac{dz}{dy} \frac{d^2z}{dx dy} + \left(1 + \frac{dz^2}{dx^2}\right) \frac{d^2z}{dy^2}}{\left(1 + \frac{dz^2}{dx^2} + \frac{dz^2}{dy^2}\right)^{\frac{3}{2}}} = \frac{g(\gamma'' - \gamma')}{\sigma} z. \tag{620}$$

Was das Zeichen der Wurzel im Nenner des Bruches anlangt, so ist

zu bemerken, dass der Werth des ganzen Bruches, wenn wir immer den positiven Werth der Wurzel nehmen, positiv oder negativ sein wird, je nachdem die grössere Concavität nach oben oder unten gewendet ist. Nun wünschen wir, dass der Werth des Bruches positiv ist, wenn die grössere Concavität nach der Seite der mit einem einfachen Strich bezeichneten Masse gerichtet ist. Wir werden daher den positiven oder negativen Werth der Wurzel nehmen, je nachdem diese Masse oberhalb oder unterhalb der Fläche ist.

Die besonderen Gleichgewichtsbedingungen, welche im vorletzten Paragraphen gegeben worden sind, können im Allgemeinen als die Bedingungen des chemischen Gleichgewichts zwischen den verschiedenen Theilen des Gebildes angesehen werden, indem sie sich auf die einzelnen Bestandtheile beziehen¹⁾. Jedoch ist eine solche Bezeichnung nicht völlig angemessen, wenn die Zahl der Bestandtheile nicht grösser als Eins ist. In keinem Falle sind die Bedingungen des mechanischen Gleichgewichts gänzlich von denen unabhängig, welche sich auf die Temperaturen und Potentiale beziehen. Denn die Bedingungen (612) und (614) können als Consequenzen von (605) und (617) vermöge der nothwendigen Beziehungen (98) und (508) angesehen werden²⁾.

[450] Indessen haben die mechanischen Gleichgewichtsbedingungen eine besondere Wichtigkeit, weil wir sie als immer in jeder flüssigen (und nicht allzu zähen) Masse erfüllt ansehen können, in welcher sichtbare Bewegungen nicht zu beobachten sind. In solch einer Masse wird der Eintritt des mechanischen Gleichgewichts sehr bald eintreten, wenn sie sich selbst überlassen ist; thermisches und chemisches Gleichgewicht folgen langsamer. Das thermische Gleichgewicht wird im Allgemeinen weniger Zeit zu seiner angenäherten Herstellung brauchen, als das chemische; die Vorgänge, durch welche letzteres hervorgebracht wird, verursachen aber im Allgemeinen gewisse Temperaturverschiedenheiten, bis der Zustand vollkommenen Gleichgewichts erreicht ist.

Besitzt eine Unstetigkeitsfläche mehr als einen Bestandtheil, welcher in den angrenzenden Massen nicht vorkommt, so kann die Herstellung der Potentiale für diese Bestandtheile gemäss den Gleich-

1) Betreffs einer anderen Art von Bedingungen des chemischen Gleichgewichts, welche sich auf die moleculare Anordnung der Bestandtheile bezieht, und nicht auf ihre sichtbare Vertheilung im Raum vgl. S. 164—171.

2) Vgl. S. 174, wo eine ähnliche Aufgabe ohne Rücksicht auf Unstetigkeitsflächen behandelt ist.

ungen (617) aus Mangel an der genügenden Beweglichkeit der Bestandtheile der Fläche nur sehr langsam oder gar nicht stattfinden. Besitzt die Fläche aber nur einen Bestandtheil, welcher in den angrenzenden Massen nicht vorkommt, und genügen die Temperatur und die Potentiale dieser Massen den Gleichgewichtsbedingungen, so wird das Potential des der Fläche eigenthümlichen Bestandtheils sehr bald dem in (617) ausgedrückten Gesetz entsprechen, da dies eine nothwendige Folge der Bedingung des mechanischen Gleichgewichts (614) nebst den Bedingungen bezüglich der Temperatur und der Potentiale ist, welche wir als erfüllt angenommen haben. Die erforderliche Vertheilung des der Fläche eigenen Stoffes wird durch Dehnungen und Schrumpfungen der Fläche hervorgebracht. Trifft die Fläche auf eine dritte Masse, welche diesen Bestandtheil und keinen anderen enthält, welcher den durch die Fläche getrennten Massen fremd ist, so wird das Potential dieses Stoffes in der Fläche natürlich durch das in der Masse, auf welche sie trifft, bestimmt.

Die besonderen Bedingungen des mechanischen Gleichgewichts (612) bis (615), die als Ausdruck der Beziehungen angesehen werden können, welche zwischen angrenzenden Theilen eines flüssigen Gebildes im Zustande mechanischen Gleichgewichts bestehen müssen, sind nützlich, um zu bestimmen, ob ein gegebenes Gebilde in einem solchen Zustande ist oder nicht. Die mechanischen Sätze aber, welche sich auf endliche Theile des Gebildes beziehen, können, obwohl sie sich aus diesen Bedingungen, durch Integration ableiten lassen, im Allgemeinen leichter durch eine passende Anwendung der allgemeinen Bedingung mechanischen Gleichgewichts (606) oder durch Anwendung der gewöhnlichen mechanischen Grundsätze auf das Gebilde erhalten werden, wenn man dieses als den durch die Gleichung angegebenen Kräften unterworfen betrachtet.

Es ist zu bemerken, dass die auf Temperatur und Potentiale bezüglichen Bedingungen des Gleichgewichts nicht durch die Unstetigkeitsflächen beeinflusst [451] werden. (Vgl. (228) und (234)¹). Da eine Phase ohne Aenderungen der Temperatur und der Potentiale nicht stetig sich ändern kann, so folgt aus diesen Bedingungen, dass die Phase eines Punktes in einem Gebilde, welches überall dieselben unabhängig veränderlichen Bestandtheile enthält und unter dem Einfluss

1) Ist das flüssige Gebilde durch feste Scheidewände getheilt, welche für alle Bestandtheile der Flüssigkeit unabhängig durchlässig sind, so werden die Bedingungen des Gleichgewichts bezüglich der Temperatur und der Potentiale nicht beeinflusst (vgl. S. 101). Die in dem nächsten Paragraphen folgenden Sätze können auf diesen Fall ausgedehnt werden.

der Schwere in Gleichgewicht ist, eine Phase aus einer gewissen Anzahl Phasen sein muss, welche vollständig durch die Phase in einem gegebenen Punkt und dem Höhenunterschiede zwischen den beiden Punkten bestimmt ist. Erfüllen die Phasen überall in dem flüssigen Gebilde die allgemeine Bedingung praktischer Stabilität für Phasen, die in grossen Massen bestehen (dass nämlich der Druck der kleinste sein muss, welcher bei der Temperatur und den Potentialen bestehen kann), so werden dieselben vollständig durch die Phase an einem gegebenen Punkte und die Höhenunterschiede bestimmt sein. (Vgl. S. 178, wo der Gegenstand ohne Rücksicht auf die Unstetigkeitsflächen behandelt ist.)

Gleichgewichtsbedingungen bezüglich nicht umkehrbarer Aenderungen. Die Gleichgewichtsbedingungen für die Absorption von Stoffen durch einen Theil des Gebildes, welche nicht wirkliche Bestandtheile des Theils sind, wurden auf S. 331 mitgetheilt. Die auf die Bildung neuer Massen und Flächen bezüglichen sind in den Bedingungen der Stabilität mit Hinsicht auf solche Aenderungen enthalten und lassen sich nicht immer von ihnen trennen. Sie sind offenbar von der Wirkung der Schwere unabhängig. Wir haben die Bedingungen der Stabilität bezüglich der Bildung neuer flüssiger Massen innerhalb einer homogenen Flüssigkeit und an der Fläche, wo zwei solche Massen zusammentreffen, bereits untersucht. (Siehe S. 296—310), und ebenso die Bedingung bezüglich der Möglichkeit einer Aenderung in der Natur einer Unstetigkeitsfläche. (Vgl. S. 279—282, wo die betrachtete Fläche eben ist; das Ergebniss kann aber leicht auf gekrümmte Flächen ausgedehnt werden.) Wir werden später in einigen der wichtigeren Fälle die Bedingungen der Stabilität bezüglich der Bildung neuer Massen und Flächen in Betracht ziehen, welche den Linien, in welchen mehrere Unstetigkeitsflächen zusammentreffen, und den Punkten, in welchen mehrere solche Linien zusammentreffen, eigen sind.

Bedingungen der Stabilität bezüglich des ganzen Gebildes. Ausser den Bedingungen der Stabilität für sehr kleine Theile des Gebildes, welche im Wesen unabhängig von der Wirkung der Schwere sind und vorher untersucht wurden, bestehen andere Bedingungen, welche sich auf das [452] ganze Gebilde oder einen beträchtlichen Theil desselben beziehen. Um die Frage nach der Stabilität eines gegebenen Flüssigkeitsgebildes unter dem Einfluss der Schwere zu bestimmen, wenn alle Bedingungen des Gleichgewichts erfüllt sind, ebenso wie die Bedingungen der Stabilität, welche sich auf kleine Theile des Gebildes, einzeln genommen, beziehen, können wir die auf S. 293

beschriebene Methode benutzen, deren Beweis (S. 291 und 292) keine wesentliche Aenderung wegen der Schwere erfordert.

Wenn die Aenderungen der Temperatur und der Grössen M_1 , M_2 etc. [vgl. (617)], die durch die betrachteten Aenderungen bedingt sind, so klein sind, dass sie vernachlässigt werden können, so nimmt die Bedingung der Stabilität eine sehr einfache Gestalt an, wie wir das bereits im Falle eines vom Einflusse der Schwere freien Gebildes gesehen haben. (Vgl. S. 296.)

Wir haben einen geänderten Zustand des Gebildes zu betrachten, in welchem die gesammte Entropie und die gesammten Mengen der verschiedenen Bestandtheile unverändert bleiben und alle Aenderungen ausserhalb des Gebildes Null sind, — in welchem ausserdem die Bedingungen des Gleichgewichts bezüglich der Temperatur und der Potentiale befriedigt sind, und die durch die Grundgleichungen der Massen und Flächen ausgedrückten Beziehungen als erfüllt anzusehen sind, wenn auch der Zustand des Gebildes nicht einer des vollkommenen Gleichgewichts ist. Wir denken uns, dass der Zustand des Gebildes stetig im Laufe der Zeit sich in Uebereinstimmung mit diesen Bedingungen ändert, und benutzen das Zeichen d , um die in jedem Augenblicke stattfindenden gleichzeitigen Aenderungen zu bezeichnen. Ist die gesammte Energie des Gebildes E , so kann der Werth von dE ähnlich wie der von δE in (599) und (600) zerlegt und dann (da die Werthe von t , $\mu_1 + gz$, $\mu_2 + gz$ etc. im ganzen Gebilde gleich und die gesammte Entropie, sowie die Gesammtmengen der einzelnen Bestandtheile constant sind) auf folgende Form gebracht werden

$$\begin{aligned} dE &= -fp \, dDv + fg \, dz \, Dm^v + f\sigma \, dDs + fg \, dz \, Dm^s \\ &= -fp \, dDv + fg \, \gamma \, dz \, Dv + f\sigma \, dDs + fg \, \Gamma \, dz \, Ds \end{aligned} \quad (621)$$

wo die Integrationen sich auf die mit D bezeichneten Elemente beziehen. Die Werthe von p in allen Punkten der verschiedenen Massen und die von σ in allen Punkten der verschiedenen Unstetigkeitsflächen sind vollständig durch die Temperatur und die Potentiale an dem betrachteten Punkte bestimmt. Sind die Variationen von t und M_1 , M_2 , etc. zu vernachlässigen, so werden Aenderungen von p und σ allein durch die Aenderung der Lage des betrachteten Punktes bestimmt. Somit ist nach (612) und (614)

$$\begin{aligned} dp &= -g \, \gamma \, dz, \quad d\sigma = g \, \Gamma \, dz && \text{und} \\ [453] \quad dE &= -fp \, dDv - f \, dp \, Dv + f\sigma \, dDs + f \, d\sigma \, Ds \\ &= -d \, fp \, Dv + d \, f\sigma \, Ds. \end{aligned} \quad (622)$$

Integriren wir nun mit Bezug auf d , indem wir bei dem gegebenen Zustande des Gebildes anfangen, so erhalten wir

$$\Delta E = -\Delta fp \, Dv + \Delta f\sigma \, Ds \quad (623)$$

wo Δ den Unterschied des Werthes einer Grösse in dem geänderten Zustande gegen ihren Werth im ursprünglichen Zustande bedeutet. Dies gilt für endliche Aenderungen und daher auch für verschwindend kleine ohne Vernachlässigung der Differentiale höherer Ordnung. Die Bedingung der Stabilität ist daher, dass

$$\Delta f p Dv - \Delta f \sigma Ds < 0 \tag{624}$$

oder dass der Werth

$$f p Dv - f \sigma Ds \tag{625}$$

einen Maximalwerth hat, wenn die Werthe von p und σ für jede besondere Masse und Fläche als eine bestimmte Function von z angesehen wird. (In gewöhnlichen Fällen kann σ als constant in jeder Unstetigkeitsfläche und p als eine lineare Function von z in jeder Masse angesehen werden.) Es kann leicht gezeigt werden (vgl. S. 296) dass diese Bedingung stets für die Stabilität bezüglich der Bewegung der Unstetigkeitsflächen ausreichend ist, selbst wenn die Variationen von t , M_1 , M_2 , etc. bei der Bestimmung der nothwendigen Stabilitätsbedingung bezüglich solcher Aenderungen nicht vernachlässigt werden können.

Ueber die Möglichkeit der Bildung einer neuen Unstetigkeitsfläche an der Stelle, wo mehrere Unstetigkeitsflächen zusammentreffen.

Treffen mehr als drei Unstetigkeitsflächen zwischen homogenen Massen längs einer Linie zusammen, so können wir uns denken, dass eine neue Fläche zwischen den Massen gebildet wird, welche in dem ursprünglichen Zustande des Gebildes sich nicht längs einer Fläche berühren. Die Bedingung der Stabilität bezüglich der Bildung einer derartigen Fläche kann leicht durch die Betrachtung der Grenzen zwischen Stabilität und Instabilität erhalten werden, wie es durch ein Gebilde, welches sich im Gleichgewicht befindet, wenn eine sehr kleine Fläche dieser Art gebildet ist, veranschaulicht wird.

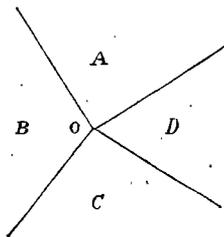


Fig. 11.

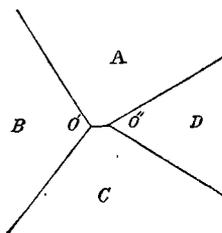


Fig. 12.

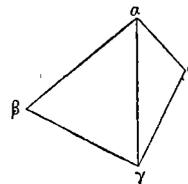


Fig. 13.

Um unsere Vorstellungen festzulegen, nehmen wir an, dass vier homogene Massen A, B, C und D gegeben seien, welche sich in vier

Flächen A-B, B-C, C-D und D-A berühren; diese Flächen sollen sich alle längs einer Linie L treffen. Dies ist in Fig. 11 mittelst eines Durchschnitts durch die Flächen [454] dargestellt, welcher rechtwinklig zur Linie L durch den Punkt O gelegt ist. Bei einer verschwindend kleinen Aenderung des Zustandes des Gebildes können wir uns eine kleine Fläche A-C zwischen A und C entstanden denken, so dass der Schnitt durch die Unstetigkeitsflächen die in Fig. 12 angedeutete Gestalt annimmt. Wir setzen voraus, dass die Bedingung des Gleichgewichts (615) sowohl für die Linie L, in welcher sich die Unstetigkeitsflächen im ursprünglichen Zustande des Gebildes treffen, erfüllt ist, wie für die beiden derartigen Linien, (die wir L' und L'' nennen können) im geänderten Zustande des Gebildes, wenigstens in den Punkten O' und O'', wo sie von der schneidenden Ebene getroffen werden. Wir können daher (Fig. 13) ein Viereck bilden, dessen Seiten $\alpha\beta$, $\beta\gamma$, $\gamma\delta$, $\delta\alpha$ numerisch gleich den Spannungen der einzelnen Flächen A-B, B-C, C-D, D-A, und den Normalen dieser Flächen im Punkte O im ursprünglichen Zustande des Gebildes parallel sind. Aehnlich können wir für den geänderten Zustand des Gebildes zwei Dreiecke construiren, welche ähnliche Beziehungen zu den in O' und O'' zusammentreffenden Unstetigkeitsflächen haben. Nun sind aber die Richtungen der Normalen auf die Flächen A-B und B-C in O' und auf C-D und D-A in O'' im geänderten Zustande des Gebildes unendlich wenig von den Richtungen der entsprechenden Normalen im ursprünglichen Zustande verschieden. Wir können daher $\alpha\beta$ und $\beta\gamma$ als zwei Seiten des Dreiecks ansehen, welches die in O' zusammentreffenden Flächen darstellt, und ebenso $\gamma\delta$, $\delta\alpha$ als zwei Seiten des die in O'' zusammentreffenden Flächen darstellenden Dreiecks ansehen. Verbinden wir daher $\alpha\gamma$, so stellt diese Linie die Richtung der Normalen auf die Fläche A-C und den Werth ihrer Spannung dar. Wäre die Spannung einer Fläche zwischen A und C grösser, als die durch $\alpha\gamma$ dargestellte, so ist einleuchtend, dass der (in Fig. 11 dargestellte) Anfangszustand des Systems von Flächen bezüglich der möglichen Bildung einer solchen Fläche stabil gewesen wäre. Wäre die Spannung geringer, so wäre der Zustand des Gebildes wenigstens praktisch instabil gewesen. Um zu bestimmen, ob er im genauen Wortsinne instabil ist, oder ob er eigentlich als im [455] Gleichgewicht befindlich anzusehen ist, wäre eine feinere Analyse als die angewendete, erforderlich ¹⁾.

¹⁾ Wir können hier bemerken, dass eine grössere Annäherung in der Theorie des Gleichgewichts und der Stabilität erreicht werden kann, wenn in unseren all-

Das erhaltene Ergebniss kann folgendermassen verallgemeinert werden. Wenn mehr als drei Unstetigkeitsflächen in einem flüssigen Gebilde sich längs einer Linie treffen, so können wir bezüglich der unmittelbar bei einem Punkte dieser Linie liegenden Massen und Flächen ein Polygon bilden, dessen Eckpunkte folgeweise den verschiedenen durch die Unstetigkeitsflächen getrennten Massen entsprechen, und dessen Seiten den Flächen, wobei jede Seite senkrecht zur entsprechenden Fläche steht und ihrer Spannung numerisch gleich ist. Bezüglich der Bildung neuer Unstetigkeitsflächen in der Nachbarschaft des betrachteten Punktes ist das Gebilde stabil, wenn jede Diagonale des Polygons kleiner als die Spannung ist, welche der Unstetigkeitsfläche zwischen den beiden entsprechenden Massen angehören würde, und es ist praktisch instabil, wenn die Diagonale grösser ist. Im Grenzfall, wo die Diagonale genau gleich der Spannung der entsprechenden Fläche ist, kann das Gebilde oft durch Anwendung des angegebenen Grundsatzes auf einen angrenzenden Punkt der Linie, in welchen die Unstetigkeitsflächen zusammentreffen, als instabil erwiesen werden. Ist aber in den für alle Punkte der Linie construirten Polygonen in keinem Falle eine Diagonale grösser [456] als

gemeinen Gleichungen auf die Linien besondere Rücksicht genommen würde, in welchen die Unstetigkeitsflächen zusammentreffen. Diese Linien können ganz in derselben Weise behandelt werden, wie wir die Unstetigkeitsflächen behandelt haben. Wir können lineare Dichten der Energie, Entropie, und der einzelnen Stoffe, welche bei der Linie vorkommen, ansetzen, und ebenso eine bestimmte Linien-*spannung*. Bezüglich dieser Grössen und der Temperatur und der Potentiale würden Beziehungen bestehen, welche den für die Unstetigkeitsflächen nachgewiesenen analog sind. (Vgl. S. 270 bis 272.) Ist die Summe der Spannungen der oben erwähnten Linien L' und L'' grösser, als die Spannung der Linie L' , so wird diese Linie streng genommen stabil (obwohl praktisch instabil) bezüglich der Bildung einer Fläche zwischen A und C sein, wenn die Tension einer solchen Fläche ein wenig geringer ist, als die durch die Diagonale $\alpha\gamma$ dargestellte.

Der verschiedene Gebrauch des Ausdruckes „praktisch instabil“ in den verschiedenen Theilen dieser Abhandlung wird keine Verwirrung veranlassen, da die allgemeine Bedeutung des Ausdruckes überall dieselbe ist. Ein Gebilde wird praktisch instabil genannt, wenn eine sehr kleine (nicht nothwendig unendlich kleine) Störung oder Zustandsänderung eine beträchtliche Aenderung hervorruft. In den früheren Theilen dieser Arbeit, wo der Einfluss der Unstetigkeitsflächen vernachlässigt wurde, galt ein Gebilde als instabil, wenn ein solches Ergebniss durch eine Störung von derselben Grössenordnung, wie die bezüglich der Unstetigkeitsflächen vernachlässigten Grössen hervorgebracht wurde. Wo aber Unstetigkeitsflächen berücksichtigt werden, ist ein Gebilde nicht als praktisch instabil anzusehen, wenn die Störung, die ein solches Resultat hervorbringt, nicht sehr klein im Vergleich mit den Grössen ist welche Unstetigkeitsflächen von bestimmbarer Ausdehnung angehören.

die Spannung der entsprechenden Fläche, und eine Diagonale in den für einen endlichen Theil der Linie construirten Polygonen ist der Spannung gleich, so sind weitere Untersuchungen erforderlich, um die Stabilität des Gebildes zu ermitteln. Für diesen Zweck ist offenbar die auf S. 293 beschriebene Methode zu verwenden.

Ein ähnlicher Satz kann in vielen Fällen bezüglich eines Punktes ausgesprochen werden, um welchen der Raum durch Unstetigkeitsflächen in räumliche Winkel getheilt ist. Sind diese Flächen im Gleichgewicht, so können wir immer einen geschlossenen Körper ohne einspringende Winkel bilden, dessen Eckpunkte den verschiedenen Massen entsprechen, während die Kanten den Unstetigkeitsflächen und die Flächen den Linien, in welchen diese zusammentreffen, zugehören; die Kanten sind senkrecht zu den entsprechenden Flächen und ihren Spannungen gleich, während die Flächen zu den entsprechenden Linien senkrecht stehen. Sind nun die Raumwinkel des physischen Gebildes derart, dass sie von den Seiten- und Grundflächen eines dreiseitigen Prismas, welches den Scheitelpunkt einschliesst, überspannt werden können, oder von solchen durch Deformation abgeleitet werden können, so wird die Figur, welche die Spannungen darstellt, die Gestalt zweier dreiseitiger Pyramiden an den beiden Seiten einer dreieckigen Grundfläche haben, und das Gebilde wird stabil oder praktisch instabil bezüglich der Bildung einer Fläche zwischen den Massen, welche sich nur in einem Punkte berühren, sein, je nachdem die Spannung einer Fläche zwischen solchen Massen grösser oder kleiner als die Diagonale ist, welche die entsprechenden Eckpunkte des geschlossenen, die Spannung darstellenden Körpers verbindet. Dies ergibt sich leicht aus der Betrachtung des Falles, dass eine sehr kleine Fläche zwischen den Massen sich im Gleichgewicht befinde.

Die Bedingungen der Stabilität für Flüssigkeiten bezüglich der Bildung einer neuen Phase an der Linie, wo drei Unstetigkeitsflächen zusammentreffen.

Bezüglich der Bildung einer neuen Phase bestehen besondere Bedingungen der Stabilität für Linien, in welchen mehrere Unstetigkeitsflächen zusammentreffen. Wir können uns auf den Fall beschränken, dass drei derartige Flächen vorhanden sind, da dies der einzige häufigere ist, und können sie als in gerader Linie zusammentreffend ansehen. Es wird bequem sein, mit der Betrachtung des Gleichgewichts eines Gebildes zu beginnen, in welchem eine derartige Linie durch einen Faden von einer verschiedenen Phase ersetzt ist.

Wir nehmen an, dass drei homogene flüssige Massen A, B und C durch cylindrische (oder ebene) Flächen A-B, B-C, C-D getrennt sind, welche sich zuerst in einer Geraden treffen, und dass jede der Oberflächenspannungen σ_{AB} , σ_{BC} , σ_{CA} kleiner ist, als die Summe der beiden anderen. Jetzt soll das [457] Gebilde durch die Einführung einer vierten flüssigen Masse D verändert werden, welche zwischen A, B und C liegt und von ihnen durch cylindrische Flächen D-A, D-B, D-C getrennt ist, welche mit A-B, B-C, C-A in geraden Linien zusammentreffen. Die allgemeine Gestalt der Flächen ist durch Fig. 14 dar-

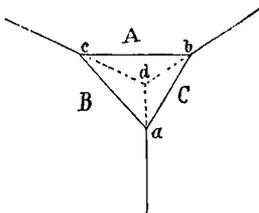


Fig. 14.

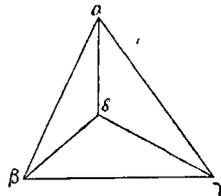


Fig. 15.

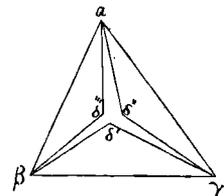


Fig. 16.

gestellt, wo die ausgezogenen Linien einen zu allen Flächen senkrechten Querschnitt darstellen. Das auf diese Weise abgeänderte Gebilde soll ebenso wie das ursprüngliche Gebilde im Gleichgewicht sein, indem die Lagen der Flächen A-B, B-C, C-A unverändert bleiben. Dass die letzte Bedingung mit dem Gleichgewicht verträglich ist, geht aus den nachstehenden mechanischen Betrachtungen hervor. Es bedeute v_D das Volum der Masse D für die Einheit der Länge oder den Flächeninhalt des krummlinigen Dreiecks abc . Es kann offenbar für beliebige Werthe der Flächenspannung (wenn nur σ_{AB} , σ_{BC} , σ_{CA} der oben erwähnten Bedingung genügen, und ebenso für die Spannungen der drei Flächen, welche an jeder der Kanten von D zusammentreffen das Gleiche gilt) mit einem beliebigen (nicht zu grossen) Werthe von v_D Gleichgewicht bestehen, wenn die Kanten von D gezwungen sind, in den ursprünglichen, oder erforderlichenfalls ohne Aenderung der Krümmung ausgedehnten Flächen A-B, B-C, C-A zu bleiben. (In gewissen Fällen kann eine der Flächen D-A, D-B, D-C verschwinden, und D wird von nur zwei cylindrischen Flächen begrenzt sein.) Wir können daher das Gebilde als durch Kräfte im Gleichgewicht gehalten ansehen, welche auf die Kanten von D und unter rechten Winkeln zu A-B, B-C, C-A wirken. Dieselben Kräfte würden das Gebilde im Gleichgewicht halten, wenn D starr wäre. Sie müssen daher die Resultirende Null haben, da die Beschaffenheit der Masse von D unwesentlich ist, wenn es fest ist und keine äusseren Kräfte

erforderlich sind, um einen entsprechenden Theil des ursprünglichen Gebildes im Gleichgewicht zu halten. Jedoch ist aus den Angriffspunkten und den Richtungen dieser Kräfte offenbar, dass sie nicht die Resultirende Null besitzen können, wenn nicht jede von ihnen selbst Null ist. Wir können daher eine vierte Masse D einführen, ohne die übrigbleibenden Theile der Flächen A-B, B-C, C-A zu stören.

Es ist zu bemerken, dass alle Winkel bei a, b, c und d in Fig. 14 vollständig durch die sechs Flächenspannungen $\sigma_{AB}, \sigma_{BC}, \sigma_{CD}, \sigma_{DA}, \sigma_{DB}, \sigma_{DC}$ bestimmt sind. (Vgl. (615).) Die Winkel können aus den Spannungen [458] durch folgende Construction abgeleitet werden, welche auch einige wichtige Eigenschaften erkennen lässt. Bilden wir ein Dreieck $\alpha\beta\gamma$ (Fig. 15 oder 16), dessen Seiten gleich $\sigma_{AB}, \sigma_{BC}, \sigma_{CA}$ sind, so werden die Winkel dieses Dreiecks Supplemente der Winkel bei d sein. Um unsere Vorstellung festzulegen, können wir die Seiten des Dreiecks senkrecht zu den Flächen bei d annehmen. Ueber $\beta\gamma$ können wir dann (wie in Fig. 16) ein Dreieck $\beta\gamma\delta'$ mit Seiten gleich $\sigma_{BC}, \sigma_{DC}, \sigma_{DB}$, über $\gamma\alpha$ ein Dreieck $\gamma\alpha\delta''$ mit Seiten gleich $\sigma_{CA}, \sigma_{DA}, \sigma_{DC}$ und über $\alpha\beta$ ein Dreieck $\alpha\beta\delta'''$ mit Seiten gleich $\sigma_{AB}, \sigma_{DB}, \sigma_{DA}$ zeichnen. Diese Dreiecke müssen sich auf derselben Seite von $\beta\gamma, \gamma\alpha, \alpha\beta$ befinden, wie das Dreieck $\alpha\beta\gamma$. Die Winkel dieser Dreiecke werden die Supplemente der Winkel der Unstetigkeitsflächen in a, b und c sein. So ist $\beta\gamma\delta' = d a b, \alpha\gamma\delta'' = d b a$. Wenn nun δ' und δ'' zusammen in denselben Punkt δ innerhalb des Dreieckes $\alpha\beta\gamma$ fallen, so wird δ''' auch in denselben Punkt fallen, wie in Fig. 15. In diesem Falle haben wir $\beta\gamma\delta + \alpha\gamma\delta = \alpha\gamma\beta$ und die drei Winkel des krummlinigen Dreiecks $a d b$ sind zusammen gleich zwei Rechten. Das gleiche gilt von den drei Winkeln jedes der Dreiecke $b c d$ und $c d a$, und daher auch von den drei Winkeln des Dreiecks $a b c$. Fallen aber $\delta', \delta'', \delta'''$ nicht in denselben Punkt innerhalb des Dreiecks $\alpha\beta\gamma$, so ist es möglich, die Vereinigung dieser Punkte entweder durch Vermehrung oder durch Verminderung einiger oder aller Spannungen $\sigma_{DA}, \sigma_{DB}, \sigma_{DC}$ zu bewirken. (Dies ergibt sich leicht, wenn einer der Punkte $\delta', \delta'', \delta'''$ in das Dreieck fällt, indem wir die beiden durch den Punkt bestimmten Spannungen constant lassen, und die dritte verändern. Fallen alle Punkte $\delta', \delta'', \delta'''$ ausserhalb des Dreiecks $\alpha\beta\gamma$, können wir die grösste von den Spannungen $\sigma_{DA}, \sigma_{DB}, \sigma_{DC}$ resp. die beiden grössten, wenn diese gleich sind, oder alle drei, wenn alle gleich sind — sich verkleinernd denken, bis einer der Punkte $\delta', \delta'', \delta'''$ sich innerhalb des Dreiecks befindet. Im ersten Falle können wir sagen, dass die Spannungen der neuen Flächen zu klein sind, um durch die Entfernungen von den Ecken des Dreiecks, welches die

Spannungen der drei ursprünglichen Flächen darstellt, zu einem im Inneren desselben liegenden Punkt dargestellt werden zu können (oder kürzer, dass sie zu klein sind, um nach Fig. 15 dargestellt werden zu können); im zweiten Falle können wir sagen, dass sie zu gross sind, um so dargestellt werden zu können. Im ersten Falle ist die Winkelsumme in jedem der Dreiecke adb , bdc , eda kleiner als zwei Rechte (vgl. die Fig. 14 und 16), im zweiten Falle werden sich die Dreiecke $\alpha\beta\delta''$, $\beta\gamma\delta''$, $\gamma\alpha\delta''$ paarweise überschneiden, wenigstens wenn die Spannungen σ_{DA} , σ_{DB} , σ_{DC} nur etwas zu gross sind, um nach Fig. 15 dargestellt werden zu können, und die Winkelsumme jedes der Dreiecke adb , bdc , eda wird grösser sein, als zwei Rechte.

[459] Wir wollen mit v_A , v_B , v_C die Theile von v_D bezeichnen, welche ursprünglich von den Massen A, B und C eingenommen waren, ferner mit s_{DA} , s_{DB} , s_{DC} die Grösse der einzelnen Flächen, bezogen auf die Längeneinheit der Masse D, und mit s_{AB} , s_{BC} , s_{CA} die Grösse der einzelnen Flächen, welche für die Längeneinheit durch die Masse D ersetzt worden sind. Numerisch sind v_A , v_B , v_C gleich den Flächeninhalten der krummlinigen Dreiecke bcd , cad , abd , und s_{DA} , s_{DB} , s_{DC} , s_{AB} , s_{BC} , s_{CA} gleich den Längen der Linie bc , ca , ab , cd , ad , bd . Ferner sei

$$W_s = \sigma_{DA} s_{DA} + \sigma_{DB} s_{DB} + \sigma_{DC} s_{DC} - \sigma_{AB} s_{AB} - \sigma_{BC} s_{BC} - \sigma_{CA} s_{CA}, \quad (626)$$

und
$$W_v = p_D v_D - p_A v_A - p_B v_B - p_C v_C. \quad (627)$$

Die allgemeine Bedingung des mechanischen Gleichgewichts für ein von dem Einfluss der Schwere freies Gebilde aus homogenen Massen kann, wenn die äussere Begrenzung des ganzen Gebildes fest ist, geschrieben werden:

$$\Sigma(\sigma \delta s) - \Sigma(p \delta v) = 0. \quad (628)$$

[Vgl. (606).] Wenden wir sie sowohl auf das ursprüngliche Gebilde aus den Massen A, B und C, wie auf das durch die Einführung der Masse D abgeänderte an und bilden den Unterschied der Ausdrücke, indem wir annehmen, dass die Aenderung des Gebildes in beiden Fällen dieselbe ist, so erhalten wir

$$\begin{aligned} & \sigma_{DA} \delta s_{DA} + \sigma_{DB} \delta s_{DB} + \sigma_{DC} \delta s_{DC} - \sigma_{AB} \delta s_{AB} - \sigma_{BC} \delta s_{BC} \\ & - \sigma_{CA} \delta s_{CA} - p_D \delta v_D + p_A \delta v_A + p_B \delta v_B + p_C \delta v_C = 0. \end{aligned} \quad (629)$$

Angesichts dieser Beziehung erhalten wir durch Differenziren von (626) und (627), indem wir alle Grössen mit Ausnahme des Druckes als veränderlich ansehen

$$\begin{aligned} dW_s - dW_v = & s_{DA} d\sigma_{DA} + s_{DB} d\sigma_{DB} + s_{DC} d\sigma_{DC} \\ & - s_{AB} d\sigma_{AB} - s_{BC} d\sigma_{BC} - s_{CA} d\sigma_{CA}. \end{aligned} \quad (630)$$

Wir nehmen nun an, dass das Gebilde seine Grösse ändert, indem es stets sich ähnlich bleibt, und dass die Spannungen in demselben Verhältniss wie die Linien variiren, während die Drucke constant bleiben. Solche Aenderungen stören offenbar nicht das Gleichgewicht. Da alle die Grössen s_{DA} , σ_{DA} , s_{DB} , σ_{DB} etc. in demselben Verhältniss sich ändern, so ist

$$s_{DA} d\sigma_{DA} = \frac{1}{2} d(\sigma_{DA} s_{DA}), \quad s_{DB} d\sigma_{DB} = \frac{1}{2} d(\sigma_{DB} s_{DB}) \text{ etc.} \quad (631)$$

Durch Integration von (630) haben wir demnach

$$W_s - W_v = \frac{1}{2} (\sigma_{DA} s_{DA} + \sigma_{DB} s_{DB} + \sigma_{DC} s_{DC} - \sigma_{AB} s_{AB} - \sigma_{BC} s_{BC} - \sigma_{CA} s_{CA}), \quad (632)$$

woraus nach (626) folgt

$$W_s = 2 W_v. \quad (633)$$

Die Bedingung der Stabilität für das Gebilde ist, wenn die Drucke und Spannungen als constant und die Stellungen der Flächen [460] A-B, B-C, C-A als fest angesehen werden, dass $W_s - W_v$ unter denselben Bedingungen ein Minimum ist. [Vgl. (549).] Nun können wir für bestimmte Werthe der Spannungen und der Drucke p_A , p_B , p_C das Volum v_D so klein machen, dass wenn es sich ändert, während das Gebilde im Gleichgewicht bleibt (was im Allgemeinen eine Aenderung von p_D erfordert), wir die Krümmungen der Linie da , db , dc vernachlässigen und die Figur $abcd$ als sich selbst ähnlich bleibend ansehen können. Denn die Gesamtkrümmung (d. h. die in Graden gemessene Krümmung) jeder der Linien ab , bc , ca kann als constant angesehen werden, da sie gleich der constanten Differenz zwischen der Winkelsumme eines der krummlinigen Dreiecke adb , bdc , cda und zwei Rechten gesetzt werden kann. Wenn daher v_D sehr klein ist und das Gebilde so geändert worden ist, dass bei angemessener Aenderung des Druckes p_D das Gleichgewicht erhalten bleibt, dieser Druck aber, wie alle anderen, und alle Spannungen constant bleibt, so wird sich W_s wie die Linien der Figur $abcd$ und W_v wie die Quadrate dieser Linien ändern. Demnach ist für solche Aenderungen

$$W_v \propto W_s^2.$$

Dies zeigt, dass das Gebilde für constante Drucke und Spannungen nicht stabil sein kann, wenn v_D klein und W_v positiv ist, da $W_s - W_v$ kein Minimum sein wird. Gleichzeitig ergibt sich, dass das Gebilde stabil ist, wenn W_v negativ ist. Denn um zu bestimmen, ob $W_s - W_v$ ein Minimum für constante Werthe der Drucke und Spannungen ist, ist offenbar nur nöthig, solche variirte Formen des Gebildes zu betrachten, welche den kleinsten Werth von $W_s - W_v$ für einen beliebigen Werth von v_D zusammen mit den constanten Drucken und

Spannungen ergeben. Und es kann leicht gezeigt werden, dass solche Formen des Gebildes die sind, welche für angemessene Werthe von p_D das Gleichgewicht bewahren.

Diese Ergebnisse ermöglichen uns, die wichtigsten Fragen über die Stabilität einer Linie, längs welcher sich drei homogene Flüssigkeiten A, B, C begegnen, bezüglich der Bildung einer verschiedenen Flüssigkeit D zu beurtheilen. Natürlich müssen die Bestandtheile von D in den umgebenden Körpern vorhanden sein. Wir werden p_D und σ_{DA} , σ_{DB} , σ_{DC} als durch die Phase von D bestimmt betrachten, welche den Bedingungen des Gleichgewichts mit den anderen Körpern bezüglich der Temperatur und der Potentiale genügt. Diese Grössen sind demnach mittelst der Grundgleichungen der Masse D und der Flächen D-A, D-B, D-C aus der Temperatur und den Potentialen des gegebenen Gebildes bestimmbar.

Wir betrachten zunächst den Fall, in welchem die so bestimmten Spannungen wie in Fig. 15 dargestellt werden können und p_D einen Werth besitzt, welcher mit dem Gleichgewicht einer kleinen Masse von der betrachteten Beschaffenheit vereinbar ist. Aus der vorangegangenen Untersuchung geht hervor, dass wenn v_D [461] klein genug ist, die Figur $abcd$ als geradlinig betrachtet werden kann, und dass ihre Winkel durch die Spannungen vollkommen bestimmt sind. Daher sind für hinreichend kleine Werthe von v_D die Verhältnisse von v_A , v_B , v_C , v_D durch die Spannungen allein bestimmt; zur Erleichterung der Berechnung dieser Verhältnisse nehmen wir die Drucke p_A , p_B , p_C als gleich an und setzen auch p_D den anderen Drucken gleich, da vorausgesetzt ist, dass diese Grösse den zum Gleichgewicht erforderlichen Werth hat. Auf folgende Weise können wir einen einfachen Ausdruck für die Verhältnisse von v_A , v_B , v_C , v_D als Function der Spannungen erhalten. Wir bezeichnen die Flächeninhalte der Dreiecke, deren Seiten gleich den Spannungen zwischen den bezeichneten Massen sind, mit $[DBC]$, $[DCA]$, etc.

$$\begin{aligned} v_A : v_B &= \triangle b d c : \triangle a d c \\ &= bc \sin b c d : ac \sin a c d \\ &= \sin b a c \sin b c d : \sin a b c \sin a c d \\ &= \sin \gamma \delta \beta \sin \delta \alpha \beta : \sin \gamma \delta \alpha \sin \delta \beta \alpha \\ &= \sin \gamma \delta \beta \delta \beta : \sin \gamma \delta \alpha \delta \alpha \\ &= \triangle \gamma \delta \beta : \triangle \gamma \delta \alpha \\ &= [DBC] : [DCA]. \end{aligned}$$

Hieraus folgt

$$v_A : v_B : v_C : v_D = [DBC] : [DCA] : [DAB] : [ABC], \quad (634)$$

wo

$\frac{1}{4} \sqrt{[(\sigma_{AB} + \sigma_{BC} + \sigma_{CA})(\sigma_{AB} + \sigma_{BC} - \sigma_{CA})(\sigma_{BC} + \sigma_{CA} - \sigma_{AB})(\sigma_{CA} + \sigma_{AB} - \sigma_{BC})]}$
für [A B C] und ähnliche Ausdrücke für die anderen Symbole geschrieben werden kann und das Zeichen $\sqrt{\quad}$ die positive Wurzel des nothwendig positiven Ausdruckes bedeutet. Diese Gleichung gilt für alle Fälle des Gleichgewichts, wenn die Spannungen der erwähnten Bedingung genügen und v_D hinreichend klein ist. Ist nun $p_A = p_B = p_C$, so hat p_D denselben Werth, und wir haben nach (627) $W_\nabla = 0$, und nach (633) $W_s = 0$. Ist aber v_D sehr klein, so ist der Werth von W_s vollkommen durch die Spannungen und v_D bestimmt. Wenn daher nur die Spannungen der vorausgesetzten Bedingung genügen und v_D sehr klein ist, so ist (ob p_A, p_B, p_C gleich oder ungleich sind)

$$0 = W_s = W_\nabla = p_D v_D - p_A v_A - p_B v_B - p_C v_C, \quad (635)$$

was mit (634) ergibt

$$p_D = \frac{[D B C] p_A + [D C A] p_B + [D A B] p_C}{[D B C] + [D C A] + [D A B]}. \quad (636)$$

Da dies der einzige Werth von p_D ist, für welchen Gleichgewicht möglich ist, wenn [462] die Spannungen der vorausgesetzten Bedingung entsprechen und v_D klein ist, so folgt, dass wenn p_D einen kleineren Werth hat, die Linie, in welcher die Flüssigkeiten A, B, C sich treffen, in Bezug auf die Bildung der Flüssigkeit D stabil ist. Wenn der Werth von p_D grösser ist, so muss eine solche Linie, wenn sie überhaupt existiren kann, wenigstens praktisch unstabil sein, d. h. wenn auch nur eine sehr kleine Masse der Flüssigkeit D gebildet würde, so würde sie bestrebt sein, zu wachsen.

Wir betrachten nunmehr den Fall, dass die Spannungen der neuen Flächen zu klein sind, um nach Fig. 15 dargestellt werden zu können. Sind die Drucke und Spannungen mit dem Gleichgewicht für irgend welche sehr kleine Werthe von v_D vereinbar, so wird die Winkelsumme jedes der drei krummlinigen Dreiecke adb, bdc, cda kleiner als zwei Rechte sein, und die Linien ab, bc, ca werden convex gegen die Masse D sein. Für gegebene Werthe der Drucke und Spannungen ist die Grösse von v_D leicht zu bestimmen. Denn die Spannungen ergeben die Gesamtkrümmungen (in Graden) der Linien ab, bc, ca ; die Drucke ergeben die Krümmungsradien. Auf solche Weise sind die Linien vollständig bestimmt. Damit v_D sehr klein ist, ist offenbar erforderlich, dass p_D kleiner ist, als die anderen Drucke. Sind aber die Spannungen der neuen Flächen nur sehr wenig zu klein, um nach Fig. 15 dargestellt zu werden, so kann v_D ganz klein sein, wenn der Werth von p_D nur etwas kleiner ist, als ihn die Gleichung

(636) giebt. In jedem Falle ergibt sich, wenn die Spannungen der neuen Flächen zu klein sind, um nach Fig. 15 dargestellt zu werden, und v_D klein ist, W_V negativ und das Gleichgewicht der Masse D stabil. Ausserdem ist $W_S = W_V$, die zur Bildung der Masse D mit ihren Flächen innerhalb der anderen Massen und Flächen erforderliche Arbeit, gleichfalls negativ.

Bezüglich der Stabilität einer Linie, in welcher die Flächen A-B, B-C, C-A sich treffen, während die Spannungen der neuen Flächen zu klein sind, um nach Fig. 15 dargestellt zu werden, bemerken wir zunächst, dass wenn vermöge der Drucke und Spannungen v_D zwar mässig klein ausfällt, aber nicht so klein, dass es zu vernachlässigen ist (dies tritt ein, wenn p_D etwas kleiner ist, als die rechte Seite von (636) — und zwar in dem Masse kleiner, als die Spannungen kleiner als die nach Fig. 15 darstellbaren sind), dass dann das Gleichgewicht einer derartigen Linie (wenn eine solche überhaupt zu bestehen vermag) wenigstens praktisch unstabil ist. Für grössere Werthe von p_D (mit denselben Werthen der anderen Drucke und der Spannungen) wird das Gleiche gelten. Für etwas kleinere Werthe von p_D wird die gebildete Masse von der Phase D so klein sein, dass wir diese Masse vernachlässigen und die Flächen A-B, B-C, C-A in einer Linie stabilen Gleichgewichts sich treffend ansehen können. Ebenso können wir für noch kleinere Werthe von p_D die Flächen A-B, B-C, C-A als fähig ansehen, [463] sich in stabilem Gleichgewicht zu treffen. Es kann bemerkt werden, dass wenn v_D gemäss unserer Gleichungen ganz unmerklich wird, die Annahme einer kleinen, mit den aus unseren Gleichungen sich ergebenden Eigenschaften ausgestatteten Masse aufhört, genau zu sein, da die Materie in der Nachbarschaft einer Linie, in welcher drei Unstetigkeitsflächen sich begegnen, sich in einem besonderen in unseren Gleichungen nicht dargestellten Zustande befinden muss¹⁾. Doch kann hierdurch die Gültigkeit unseres Schlusses über die Stabilität der fraglichen Linie nicht beeinträchtigt werden.

1) Vgl. die Anmerkung auf S. 337. Wir können hier hinzufügen, dass die dort erwähnte lineare Spannung einen negativen Werth haben kann. Dies tritt für eine Linie ein, in welcher drei Unstetigkeitsflächen als zusammentreffend angesehen werden, wo aber trotzdem ein Fädchen von abweichender Phase wirklich existirt. Der Werth der linearen Spannung der angenommenen Linie würde nahezu gleich dem Werth $W_S - W_V$ für das wirklich existirende Fädchen sein. (Für den genauen Werth der linearen Spannung müsste die Summe der linearen Spannungen der drei Kanten des Fädchens hinzugefügt werden.) Wir können zwei aneinander hängende Seifenblasen als ein Beispiel dieses Falles ansehen. Der Leser wird sich leicht überzeugen, dass bei einer exacten Behandlung des Gleichgewichts einer solchen doppelten Blase eine gewisse negative Spannung in der Durchschnittslinie der drei Unstetigkeitsflächen angenommen werden muss.

Es bleibt der Fall zu betrachten übrig, dass die Spannungen der neuen Flächen zu gross sind, um nach Fig. 15 dargestellt werden zu können. Wir nehmen an, dass sie nicht sehr viel zu gross hierfür sind. Ergiebt sich aus den Drucken p_D mässig klein (im Falle des Gleichgewichts), doch nicht so klein, dass die entsprechende Masse D aufhört, die Eigenschaften der Materie in Masse zu haben, (dies tritt ein, wenn p_D etwas grösser ist, als die rechte Seite von (636) und zwar entsprechend dem Unterschiede der Spannungen von der nach Fig. 15 darstellbaren) so wird die Linie, in welcher A-B, B-C, C-A zusammentreten, bezüglich der Bildung einer derartigen Masse stabil sein, da $W_s - W_v$ positiv sein wird. Dasselbe gilt für kleinere Werthe von p_D . Für grössere Werthe von p_D wird die Grösse $W_s - W_v$, welche die Stabilität bezüglich der betrachteten Weise der Aenderung misst, abnehmen. Sie wird gemäss unseren Gleichungen für endliche Werthe von p_D nie gleich Null. Doch können diese Gleichungen nicht mit Vertrauen ausserhalb der Grenze benutzt werden, bei welcher die Grösse D aufhört, einen messbaren Werth zu haben.

Wenn aber die Spannungen die angenommenen Werthe haben, so müssen wir auch die mögliche Bildung einer Masse D innerhalb einer geschlossenen Figur in Betracht ziehen, in welcher die Flächen D-A, D-B, D-C (mit den Flächen A-B, B-C, C-A) in zwei entgegengesetzten Punkten zusammentreffen. Soll eine derartige Figur im Gleichgewicht sein, so müssen die sechs Spannungen durch [464] die sechs Entfernungen zwischen vier Punkten im Raum darstellbar sein (Vgl. S. 338) — eine Bedingung, welche offenbar mit der eben aufgestellten Bedingung übereinstimmt. Bezeichnen wir die bei der Bildung der Masse D (von der für das Gleichgewicht nöthigen Grösse und Form) an Stelle der anderen Massen gewonnene Arbeit mit w_v , und die bei der Bildung der neuen Flächen an Stelle der alten verbrauchten Arbeit mit w_s , so kann nach einem Verfahren ähnlich dem auf S. 342 gebrauchten gezeigt werden, dass $w_s = \frac{2}{3}w_v$. Daraus erhalten wir $w_s - w_v = \frac{1}{3}w_v$. Dieser Werth ist offenbar positiv, wenn p_D grösser ist als die anderen Drucke. Er nimmt aber mit wachsendem p_D ab, wie leicht aus dem äquivalenten Ausdruck $\frac{1}{3}w_s$ hervorgeht. Daher ist die Durchschnittslinie der Unstetigkeitsflächen A-B, B-C, C-A stabil für die Werthe von p_D , welche grösser als die anderen Drucke sind (und daher für alle Werthe von p_D), solange unser Verfahren als genau anzusehen ist, d. h. so lange als die im Gleichgewicht befindliche Masse D eine messbare Grösse hat.

In gewissen Fällen, wo die Spannungen der neuen Flächen viel zu gross sind, um nach Figur 15 dargestellt werden zu können, hören

die Darlegungen der beiden letzten Paragraphen auf, anwendbar zu sein. Es sind dies Fälle, in denen die sechs Spannungen nicht durch die Seiten eines Tetraeders darstellbar sind. Es ist nicht erforderlich, diese Fälle zu untersuchen, welche durch die verschiedene Gestalt unterschieden sind, die die Masse D im Falle ihrer Bildung annehmen würde, da sie offenbar keine Ausnahme aus den erhaltenen Ergebnissen bilden würden. Denn eine Zunahme der Werthe σ_{DA} , σ_{DB} , σ_{DC} kann die Bildung von D nicht begünstigen und daher die aus unseren Betrachtungen abgeleitete Stabilität der betrachteten Linie nicht beeinflussen. Ebenso wenig kann eine Zunahme dieser Spannungen die Thatsache wesentlich beeinflussen, dass die Verwirklichung des nachgewiesenen Gleichgewichts ausbleiben kann, wenn p_D erheblich grösser ist, als die anderen Drucke, da der Nachweis a priori der Stabilität für irgend eine der Flächen A-B, B-C, C-A, einzeln genommen, der erwähnten Einschränkung unterworfen ist. (Vgl. S. 307.)

Die Bedingung der Stabilität für Flüssigkeiten bezüglich der Bildung einer neuen Phase an einem Punkte, wo die Scheitelpunkte von vier verschiedenen Massen zusammentreffen.

Es mögen vier verschiedene flüssige Massen A, B, C, D in einem Punkte zusammentreffen, so dass sie sechs Unstetigkeitsflächen A-B, B-C, C-A, D-A, D-B, D-C bilden, die in den vier Linien A-B-C, B-C-D, C-D-A, D-A-B sich begegnen, welche Linien ihrerseits in dem Scheitelpunkt zusammenlaufen. Wir nehmen an, dass das Gebilde in anderer Hinsicht stabil ist und betrachten die Bedingungen der Stabilität im Scheitelpunkt bezüglich der möglichen Bildung einer verschiedenen flüssigen Masse E.

[465] Kann das Gebilde im Gleichgewicht sein, nachdem der Scheitelpunkt durch eine Masse E ersetzt worden ist, an welche die vier Massen A, B, C, D grenzen, indem sie an ihren Scheitelpunkten abgestumpft worden sind, so ist es offenbar, dass E vier Scheitelpunkte haben wird, an denen je sechs Unstetigkeitsflächen zusammentreffen. (So werden sich an einem Scheitelpunkte die von A, B, C und E gebildeten Flächen befinden.) Die Spannungen jeder Gruppe von sechs Flächen müssen daher durch die sechs Kanten eines Tetraeders darstellbar sein. Genügen die Spannungen dieser Beziehung nicht, so wird keine besondere Bedingung der Stabilität für den Punkt bestehen, in welchem A, B, C, D zusammentreffen, da eine Masse E, wenn sie sich bilden würde, sich längs einiger der Flächen oder Linien verbreiten müsste, die im Scheitelpunkt zusammentreffen; es ist daher

genügend, die Stabilität dieser Linien und Flächen in Betracht zu ziehen. Wir setzen daher voraus, dass die erwähnten Beziehungen eingehalten seien.

Bezeichnen wir mit W_v die bei der Bildung der Masse E (von der für das Gleichgewicht erforderlichen Grösse und Gestalt) an Stelle der verschwindenden Antheile der anderen Massen gewonnene Arbeit, und mit W_s die bei der Bildung der neuen Flächen an Stelle der alten verbrauchte Arbeit, so kann nach einer der auf S. 342 gebrauchten ähnlichen Methode leicht gezeigt werden, dass

$$W_s = \frac{1}{2} W_v \quad (637)$$

woraus
$$W_s - W_v = \frac{1}{2} W_v; \quad (638)$$

und dass, wenn das Volum E klein ist, das Gleichgewicht von E stabil oder unstabil sein wird, je nachdem W_s und W_v negativ oder positiv sind.

Eine kritische Beziehung zwischen den Spannungen ist die, welche das Gleichgewicht für das Gebilde der fünf Massen ermöglicht, wenn alle Flächen eben sind. Die zehn Spannungen können alsdann der Grösse und Richtung nach durch die zehn Entfernungen von fünf Punkten $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon$ im Raume dargestellt werden, indem beispielsweise die Spannung von A-B und die Richtung ihrer Normalen gleich $\alpha\beta$ ist, u. s. w. Der Punkt ϵ liegt in dem von den anderen Punkten gebildeten Tetraeder. Bezeichnen wir das Volum von E mit v_E , und die Volume der anderen Massen, welche verschwunden sind, um E Platz zu machen, mit v_A, v_B, v_C, v_D , so haben wir offenbar

$$W_v = p_E v_E - p_A v_A - p_B v_B - p_C v_C - p_D v_D. \quad (639)$$

Wenn alle Flächen eben sind, folgt hieraus $W_v = 0$ und $W_s = 0$. Nun ist für ein gegebenes kleines Volum von v_E mit irgend welchen gegebenen Werthen von p_A, p_B, p_C, p_D stets Gleichgewicht möglich. Genügen die Spannungen der kritischen Beziehung, so ist $W_s = 0$, wenn $p_A = p_B = p_C = p_D$. Ist aber v_E klein und constant, so muss der Werth von W_s unabhängig von p_A, p_B, p_C, p_D sein, da die Winkel der Flächen durch die Spannungen bestimmt werden und ihre Krümmungen vernachlässigt werden können. Daher ist $W_s = 0$, und [466] $W_v = 0$, wenn die kritische Beziehung erfüllt und v_E klein ist. Dies ergibt

$$p_E = \frac{v_A p_A + v_B p_B + v_C p_C + v_D p_D}{v_E} \quad (640)$$

Zur Berechnung der Verhältnisse von v_A, v_B, v_C, v_D, v_E können wir alle Flächen als eben ansehen. Dann wird E die Gestalt eines Te-

traeders haben, dessen Ecken a, b, c, d genannt werden mögen (indem jede Ecke nach der Masse benannt wird, welche dort nicht vorhanden ist) und v_A, v_B, v_C, v_D sind die Volume der Tetraeder, in welche es durch Ebenen getheilt werden kann, die durch seine Kanten und einen inneren Punkt e gelegt werden. Die Volume dieser Tetraeder sind proportional denen der fünf Tetraeder der Figur $\alpha\beta\gamma\delta\varepsilon$, wie sich leicht ergibt, wenn wir uns erinnern, dass die Linie ab den Flächen C-D, D-E, E-C gemeinsam ist, und daher zu der den Linien $\gamma\delta, \delta\varepsilon, \varepsilon\gamma$ gemeinsamen Fläche, d. h. zu der Fläche $\gamma\delta\varepsilon$ senkrecht steht und ebenso in anderen Fällen (wobei bemerkt werden wird, dass γ, δ und ε die Buchstaben sind, welche nicht a oder b entsprechen), sowie dass die Fläche abc die Fläche D-E ist, und daher senkrecht auf $\delta\varepsilon$ steht, u. s. w. Es bezeichne tetr abcd, $\triangle abc$, etc. das Volum, resp. die Fläche des angegebenen Tetraeders, resp. Dreiecks, ferner $\sin(ab, bc)$, $\sin(abc, dbc)$, $\sin(abc, ad)$ etc. den Sinus des Winkels zwischen den angegebenen Linien und Flächen, endlich [BCDE], [CDEA], etc. die Volume der Tetraeder, deren Kanten den Spannungen der angegebenen Flächen gleich sind. Dann folgt, da man das Volum eines Tetraeders sowohl durch $\frac{1}{3}$ des Produktes aus einer Fläche, einer Kante zur gegenüberliegenden Ecke und dem Sinus, den sie bilden, wie auch durch $\frac{2}{3}$ des Produktes zweier Flächen, dividirt durch die gemeinsame Kante und multiplicirt mit dem Sinus des eingeschlossenen Winkels ausdrücken kann:

$$\begin{aligned} v_A : v_B &= \text{tetr bcde} : \text{tetr acde} \\ &= bc \sin(bc, cde) : ac \sin(ac, cde) \\ &= \sin(ba, ac) \sin(bc, cde) : \sin(ab, bc) \sin(ac, cde) \\ &= \sin(\gamma\delta\varepsilon, \beta\delta\varepsilon) \sin(\alpha\delta\varepsilon, \alpha\beta) : \sin(\gamma\delta\varepsilon, \alpha\delta\varepsilon) \sin(\beta\delta\varepsilon, \alpha\beta) \\ &= \frac{\text{tetr } \gamma\beta\delta\varepsilon}{\triangle \beta\delta\varepsilon} \frac{\text{tetr } \beta\alpha\delta\varepsilon}{\triangle \alpha\delta\varepsilon} : \frac{\text{tetr } \gamma\alpha\delta\varepsilon}{\triangle \alpha\delta\varepsilon} \frac{\text{tetr } \alpha\beta\delta\varepsilon}{\triangle \beta\delta\varepsilon} \\ &= \text{tetr } \gamma\beta\delta\varepsilon : \text{tetr } \gamma\alpha\delta\varepsilon \\ &= [\text{BCDE}] : [\text{CDEA}]. \end{aligned}$$

Hieraus folgt:

$$v_A : v_B : v_C : v_D = [\text{BCDE}] : [\text{CDEA}] : [\text{DEAB}] : [\text{EABC}] \quad (641)$$

und (640) kann geschrieben werden:

$$p_E = \frac{[\text{BCDE}]p_A + [\text{CDEA}]p_B + [\text{DEAB}]p_C + [\text{EABC}]p_D}{[\text{BCDE}] + [\text{CDEA}] + [\text{DEAB}] + [\text{EABC}]} \quad (642)$$

[467] Ist der Werth von p_E kleiner als dieser, während die Spannungen der kritischen Beziehung genügen, so ist der Punkt, wo die Scheitelpunkte der Massen A, B, C, D zusammentreffen, stabil bezüglich der

Bildung irgend einer Masse von der Beschaffenheit von E. Ist dagegen der Werth von p_E grösser, so können entweder die Massen A, B, C, D im Gleichgewicht nicht in einem Punkt zusammentreffen, oder das Gleichgewicht ist praktisch unstabil.

Sind die Spannungen der neuen Flächen zu klein, um mit den anderen Spannungen der kritischen Beziehung zu genügen, so werden diese Flächen convex gegen E sein, sind ihre Spannungen zu gross, so werden sie concav gegen E sein. Im ersten Falle ist W_v negativ und das Gleichgewicht der fünf Massen A, B, C, D, E ist stabil, jedoch ist das Gleichgewicht der in einem Punkt zusammentreffenden vier Massen A, B, C, D unmöglich, oder wenigstens praktisch unstabil. Dies unterliegt der Einschränkung, dass, wenn p_E klein genug ist, die sich bildende Masse E so klein sein wird, dass sie vernachlässigt werden kann. Dies wird nur der Fall sein, wenn p_E kleiner — und im Allgemeinen erheblich kleiner — ist, als die rechte Seite von (642). Im zweiten Falle ist das Gleichgewicht der fünf Massen A, B, C, D, E unstabil, jedoch ist das der vier Massen A, B, C, D stabil, ausser wenn v_E (für den Fall der fünf Massen berechnet) von unmessbarer Kleinheit ist. Dies ist nur der Fall, wenn p_E grösser — und im Allgemeinen erheblich grösser — ist, als die rechte Seite von (642).

Flüssigkeitshäute.

Existirt eine Flüssigkeit in der Gestalt einer dünnen Haut zwischen anderen Flüssigkeiten, so bringt die grosse Ungleichheit ihrer Ausdehnung nach verschiedenen Richtungen gewisse besondere Eigenschaften hervor, selbst wenn die Dicke ausreicht, um dem Inneren die Eigenschaften der Materie in Masse zu erhalten. Das häufige Vorkommen solcher Häute und die bemerkenswerthen Eigenschaften, welche sie zeigen, bedingen eine besondere Betrachtung. Um unsere Vorstellungen festzulegen, nehmen wir an, dass die Haut flüssig ist und dass die angrenzenden Massen gasförmig sind. Der Leser wird bemerken, dass unsere Ergebnisse in Betreff ihres allgemeinen Charakters von dieser Voraussetzung nicht abhängig sind.

Wir denken uns die Haut durch Flächen senkrecht zu ihren Seiten in kleine Theile zerlegt, deren Dimensionen alle von derselben Grössenordnung sind, wie die Dicke der Haut; solche Theile sollen die Elemente der Haut genannt werden. Nun wird offenbar viel weniger Zeit erforderlich sein, damit zwischen den verschiedenen Theilen eines solchen Elements und den unmittelbar angrenzenden

anderen Flüssigkeiten ein annäherndes Gleichgewicht sich herstellt, als für die Erreichung des [468] Gleichgewichts zwischen allen verschiedenen Elementen der Haut. Somit wird es eine bald nach der Bildung der Haut beginnende Zeit geben, in welcher man annehmen kann, dass die einzelnen Elemente im inneren Gleichgewicht, sowie im Gleichgewicht mit den angrenzenden Gasen sind, während sie möglicherweise nicht alle Bedingungen des Gleichgewichts unter einander erfüllen. Wenn die durch diesen Mangel an vollständigem Gleichgewicht bedingten Aenderungen so langsam erfolgen, dass die Haut in Ruhe erscheint, ausgenommen insofern sie irgend welchen Aenderungen in den äusseren Bedingungen gehorcht, denen sie unterworfen ist, erscheinen die charakteristischen Eigenschaften der Haut am schlagendsten und am schärfsten definirt.

Wir betrachten demgemäss die Eigenschaften, welche einer Haut, die hinlänglich dick ist, damit ihr Inneres die Eigenschaften der Materie in Masse besitzt, vermöge des annähernden Gleichgewichts aller ihrer einzelnen Elemente zukommen, wenn die in jedem Elemente vorhandene Materie als unveränderlich angesehen wird, ausgenommen mit Bezug auf gewisse Stoffe, welche Bestandtheile der angrenzenden Gasmassen sind und deren Potentiale daher durch diese bestimmt sind. Das Vorkommen einer Haut, welche genau diesen Bedingungen genügt, mag eine Ausnahme sein, doch wird die Untersuchung dieses einigermassen idealen Falles uns das Verständniss der hauptsächlichlichen Gesetze ermöglichen, welche das Verhalten der Flüssigkeitshäute im Allgemeinen bestimmen.

Zunächst betrachten wir die Eigenschaften, welche unter den erwähnten Bedingungen jedem einzelnen Element der Haut zukommen. Wir denken uns das Element gedehnt, während die Temperatur und die durch die angrenzenden Gasmassen bestimmten Potentiale unverändert bleiben. Hat die Haut nur solche Bestandtheile, deren Potentiale constant erhalten werden, so wird keine Aenderung der Spannung an ihren Flächen erfolgen. Das Gleiche gilt, wenn die Haut nur einen Bestandtheil hat, dessen Potential nicht constant erhalten bleibt, vorausgesetzt, dass dieser ein Bestandtheil des Inneren der Haut ist und nicht allein auf der Oberfläche sich befindet. Sehen wir die Dicke der Haut als durch Theilungsflächen bestimmt an, welche für die Oberflächendichte dieses Bestandtheils Null ergeben, so wird die Dicke umgekehrt wie der Flächeninhalt des Elements sich ändern, in der Natur und der Spannung der Flächen wird aber keine Aenderung erfolgen. Ist aber der einzelne Bestandtheil, dessen Potential nicht constant erhalten wird, auf die Oberfläche der Haut beschränkt,

so wird eine Dehnung des Elements im Allgemeinen eine Verminderung des Potentials dieses Bestandtheils und eine Zunahme der Spannung hervorbringen. Dies wird sicher der Fall sein, wenn der Bestandtheil eine Tendenz zeigt, sich mit gleichförmiger Oberflächendichte zu vertheilen.

[469] Enthält die Haut zwei oder mehrere Bestandtheile, deren Potentiale nicht durch die angrenzenden Gasmassen constant erhalten werden, so werden diese im Allgemeinen im Innern der Haut nicht in denselben Verhältnissen vorhanden sein, wie an der Oberfläche; und zwar werden diejenigen Bestandtheile, welche die Spannung vermindern, in grösserer Menge an der Oberfläche vorkommen. Wird die Haut gedehnt, so wird im Allgemeinen nicht genug von den Stoffen vorhanden sein, um dieselbe Volum- und Flächendichte wie früher aufrecht zu erhalten, und dieser Mangel wird eine entsprechende Zunahme der Spannung bedingen. Der Werth der Elasticität der Haut (d. h. des Verhältnisses der Zunahme der gesammten Spannungen ihrer Flächen zu der Zunahme der Fläche pro Flächeneinheit, beide unbegrenzt klein gedacht) kann aus den die Natur der Haut bestimmenden Grössen berechnet werden, wenn die Grundgleichungen der inneren Masse, der angrenzenden Gasmassen und der beiden Unstetigkeitsflächen bekannt sind. Wir können dies durch ein einfaches Beispiel erläutern.

Wir setzen voraus, dass die beiden Flächen einer ebenen Haut völlig gleich sind, dass die angrenzenden Gasmassen von identischer Phase sind und dass sie die Potentiale aller Bestandtheile der Haut mit Ausnahme von zweien bestimmen. Wir nennen diese Bestandtheile S_1 und S_2 , und beziehen die letztere Bezeichnung auf den Bestandtheil, welcher an der Oberfläche der Haut in grösserer Menge als im Inneren vorkommt. Es seien γ_1 und γ_2 die Dichten dieser Bestandtheile im Inneren der Haut, ferner sei λ die Dicke der Haut zwischen solchen Theilungsflächen, für welche die Oberflächendichte von S_1 gleich Null wird (vgl. S. 276), $l_{2(1)}$ sei die Flächendichte des anderen Bestandtheils gemäss denselben Theilungsflächen, σ und s die Spannung und die Grösse dieser Flächen, und E die Elasticität der Haut bei der Ausdehnung unter der Voraussetzung, dass die Gesammtmengen von S_1 und S_2 in dem gedehnten Theil der Haut unveränderlich sind, ebenso wie die Temperatur und die Potentiale der anderen Bestandtheile. Aus der Definition von E folgt

$$2 d\sigma = E \frac{ds}{s}, \quad (643)$$

und aus der Bedingung für die Dehnung der Haut

$$\frac{ds}{s} = -\frac{d(\lambda \gamma_1)}{\lambda \gamma_1} = -\frac{d(\lambda \gamma_2 + 2 I_{2(1)})}{\lambda \gamma_2 + 2 I_{2(1)}} \quad (644)$$

Hieraus erhalten wir

$$\begin{aligned} \lambda \gamma_1 \frac{ds}{s} &= -\gamma_1 d\lambda - \lambda d\gamma_1 \\ (\lambda \gamma_2 + 2 I_{2(1)}) \frac{ds}{s} &= -\gamma_2 d\lambda - \lambda d\gamma_2 - 2 d I_{2(1)} \end{aligned}$$

und durch Eliminiren von $d\lambda$

$$[470] \quad 2 \gamma_1 I_{2(1)} \frac{ds}{s} = -\lambda \gamma_1 d\gamma_2 + \lambda \gamma_2 d\gamma_1 - 2 \gamma_1 d I_{2(1)}. \quad (645)$$

Setzen wir $r = \frac{\gamma_2}{\gamma_1}$, (646)

so haben wir $dr = \frac{\gamma_1 d\gamma_2 - \gamma_2 d\gamma_1}{\gamma_1^2}$ (647)

und $2 I_{2(1)} \frac{ds}{s} = -\lambda \gamma_1 dr - 2 d I_{2(1)}$. (648)

Mittelst dieser Gleichung können wir ds aus (643) eliminiren. Ebenso können wir mittelst der nothwendigen Beziehung (vgl. (514))

$$d\sigma = -I_{2(1)} d\mu_2$$

$d\sigma$ eliminiren. Dies ergibt

$$4 I_{2(1)}^2 d\mu_2 = E (\lambda \gamma_1 dr + 2 d I_{2(1)}), \quad (649)$$

oder $\frac{4 I_{2(1)}^2}{E} = \lambda \gamma_1 \frac{dr}{d\mu_2} + 2 \frac{d I_{2(1)}}{d\mu_2}$ (650)

wo die Differentialcoefficienten unter der Bedingung zu bestimmen sind, dass die Temperatur und alle Potentiale ausser μ_1 und μ_2 constant sind und dass der Druck im Inneren der Haut dem der angrenzenden Gasmassen gleich bleibt. Die letztere Bedingung kann durch die Gleichung ausgedrückt werden

$$(\gamma_1 - \gamma_1') d\mu_1 + (\gamma_2 - \gamma_2') d\mu_2 = 0. \quad (651)$$

wo γ_1' und γ_2' die Dichten von S_1 und S_2 in den angrenzenden Gasmassen bezeichnen. (Vgl. (98).) Ist die Spannung der Flächen der Haut sowie der Druck in ihrem Inneren und den angrenzenden Gasmassen als Function der Temperatur und der Potentiale bekannt, so ergibt die Gleichung (650) den Werth von E als Function derselben Veränderlichen nebst λ .

Schreiben wir G_1 und G_2 für die Gesamtmengen von S_1 und S_2 pro Flächeneinheit der Haut, so haben wir

$$G_1 = \lambda \gamma_1 \quad (652)$$

$$G_2 = \kappa \gamma_2 + 2 F_{2(1)}. \quad (653)$$

Daher

$$G_2 = G_1 r + 2 F_{2(1)}$$

$$\left(\frac{dG_2}{d\mu_2}\right)_{G_1} = \lambda \gamma_1 \frac{dr}{d\mu_2} + 2 \frac{dF_{2(1)}}{d\mu_2} \quad (654)$$

wo die Differentialcoefficienten auf der rechten Seite wie in (650) zu bestimmen sind, und der auf der linken Seite der weiteren Bedingung $G = \text{const.}$ unterliegt. Daher ist

$$\frac{4 F_{2(1)}^2}{E} = \left(\frac{dG_2}{d\mu_2}\right)_{G_1}$$

und

$$E = 4 F_{2(1)}^2 \left(\frac{d\mu_2}{dG_2}\right)_{G_1} \quad (655)$$

wo der letzte Differentialcoefficient unter denselben Bedingungen bestimmt ist, wie der in der vorangegangenen Gleichung. Es ist zu bemerken, dass der Werth von E in allen gewöhnlichen Fällen positiv sein wird.

Diese Gleichungen ergeben die Elasticität jedes Elements der Haut, wenn die Temperatur und die Potentiale der in den angrenzenden Gasmassen befindlichen Stoffe als constant angesehen werden, und die Potentiale μ_1 und μ_2 der anderen Bestandtheile Zeit gehabt haben, sich durch das betrachtete Element auszugleichen. Die Zunahme der Spannung wird unmittelbar nach schneller Dehnung grösser sein, als sich aus diesen Gleichungen ergibt.

Die Existenz dieser Elasticität, welche so aus Betrachtungen a priori abgeleitet worden ist, wird durch die Erscheinungen, welche Flüssigkeitshäute beobachten lassen, klar angezeigt. Sie ist aber nicht einfach durch den Vergleich der Spannung von Häuten verschiedener Dicke nachzuweisen, selbst wenn dieselben aus derselben Flüssigkeit gebildet sind, da Unterschiede der Dicke nicht nothwendig einen Unterschied der Spannung bedingen. Sind die Phasen inner- und ausserhalb der Haut die gleichen, und die Oberflächen der Schichten ebenfalls übereinstimmend, wird ein Unterschied der Spannungen nicht vorhanden sein. Auch wird sich die Spannung derselben Schicht nicht ändern, wenn im Laufe der Zeit ein Theil des Inneren entfernt

wird, ohne dass die Flächen sich ändern. Wird die Dicke der Haut durch Verdampfung vermindert, so kann die Spannung sowohl vermehrt, wie vermindert werden. (In dem oben betrachteten Falle würde die Verdampfung des Stoffes S_1 die Spannung vermindern). Indessen kann leicht erwiesen werden, dass eine Dehnung die Spannung der Haut vermehrt und eine Schrumpfung sie vermindert. Wird eine ebene Haut senkrecht gehalten, so muss offenbar die Spannung in den oberen Theilen grösser sein, als in den unteren. Durch Drehung der Haut in eine horizontale Lage können die Spannungen in allen Theilen der Schicht auf Gleichheit gebracht werden. Durch Herstellung der früheren Lage können wir die ursprünglichen Spannungen wiederherstellen, wenigstens annähernd. Offenbar kann dasselbe Element der Haut sehr verschiedene Spannungen tragen. Der Viscosität der Haut kann dies nicht immer zugeschrieben werden. Denn wenn wir die Haut nahezu horizontal halten und abwechselnd eine Seite und die andere erheben, so werden sich die leichteren Antheile der Haut von einer Seite zur anderen begeben, und so eine sehr überraschende Beweglichkeit in der Haut offenbaren. Die Unterschiede der Spannung, welche diese raschen Bewegungen erzeugen, sind nur ein sehr [472] kleiner Bruchtheil des Unterschiedes der Spannungen im oberen und unteren Theil der vertikal gehaltenen Haut.

Wollen wir durch Viscosität die Fähigkeit eines Elements der Haut erklären, einen Zuwachs der Spannung zu ertragen, so müssen wir auch nothwendig voraussetzen, dass die Viscosität einen Widerstand gegen eine Formänderung der Haut, bei welcher die Fläche vergrössert und die Dicke vermindert wird, bedingen würde, welcher enorm gross im Verhältniss zu dem Widerstande gegen eine Formänderung wäre, durch welche die Haut in der Richtung einer Tangente gestreckt und in der einer anderen zusammen gezogen wird, so dass ihre Dicke und die Grösse ihrer Flächen constant bleibt. Dies kann daher nicht alsbald als physikalische Erklärung angenommen werden, obwohl die Erscheinungen bis zu einem gewissen Grade den durch eine solche sonderbare Viscosität verursachten ähnlich wären. (Vgl. S. 321.) Die einzige natürliche Erklärung der Erscheinungen ist, dass die Dehnung eines Elements der Haut, welche die unmittelbare Folge einer auf ihren Umfang angewendeten äusseren Kraft ist, eine Zunahme der Spannung verursacht, durch welche die Haut in ein wahres Gleichgewicht mit den äusseren Kräften gebracht wird.

Die erwähnten Erscheinungen treten bei ganz oberflächlichen Beobachtungen hervor. In dem nachfolgenden, von Plateau beschrie-

benen¹⁾ Versuch zeigt sich eine wachsende Spannung in einer Haut nach einer vorausgegangenen Dehnung. Die Wärme eines in die Nähe einer Blase aus Glycerin-Seifenwasser gebrachten Fingers verursacht, wenn die Blase dünn genug ist, um Farben zu zeigen, die Erscheinung eines Flecks, welcher eine Verminderung der Dicke anzeigt. Wird der Finger entfernt, so nimmt der Fleck wieder die ursprüngliche Farbe an. Dies beweist eine Zusammenziehung, welche durch eine etwaige Viscosität der Haut verhindert werden müsste und welche nur auf einen Ueberschuss der Spannung in dem gedehnten Theil nach der Rückkehr zu seiner ursprünglichen Temperatur zurückgeführt werden kann.

Wir haben bisher vorausgesetzt, dass die Haut dick genug ist, damit ihr Inneres die Eigenschaften der Materie in Masse besitzt. Alsdann sind ihre Eigenschaften vollständig durch die der drei Phasen und der beiden Unstetigkeitsflächen bestimmt. Aus diesen können wir auch, wenigstens theilweise, die Eigenschaften einer Haut an der Grenze bestimmen, wo das Innere aufhört, die Eigenschaften der Materie in Masse zu haben. Die Elasticität der Haut, welche mit abnehmender Dicke zunimmt, kann offenbar bei dieser Grenze nicht verschwinden, so dass die Haut für Dehnung und Schwindung ihrer Elemente nicht unmittelbar nach Ueberschreitung dieser Grenze instabil werden kann.

Eine gewisse Art von Instabilität wird indessen wahrscheinlich auftreten, welche wir [473] hier erwähnen können, wenn sie sich auch auf Aenderungen bezieht, bei denen die Bedingung der Unveränderlichkeit der Mengen eines bestimmten Bestandtheils in einem Element der Haut nicht erfüllt ist. Bezüglich der Aenderungen in der Vertheilung ihrer Bestandtheile wird eine Haut im Allgemeinen stabil sein, wenn ihr Inneres die Eigenschaften der Materie in Masse besitzt, mit der einzigen Ausnahme von Aenderungen ihrer Dicke ohne jede Aenderung der Phase oder der Beschaffenheit der Flächen. Bezüglich dieser Art von Aenderungen, welche durch eine Strömung im Innern der Schicht hervorgebracht werden kann, ist das Gleichgewicht neutral. Hört aber das Innere auf, die Eigenschaften der Materie in Masse zu haben, so kann angenommen werden, dass das Gleichgewicht nach dieser Hinsicht im Allgemeinen unstabil werden wird. Denn es ist nicht wahrscheinlich, dass bei einem derartigen Wechsel der Umstände das neutrale Gleichgewicht unbeeinflusst bleiben würde,

¹⁾ Statique expérimentale et théorique des liquides soumis aux seules forces moléculaires. Vol. I, p. 294.

und da die Haut durch hinreichende Verringerung der Dicke sicherlich instabil wird, so ist es völlig natürlich, anzunehmen, dass die erste Wirkung der Verringerung der Dicke eher nach der Richtung der Instabilität, statt in der der Stabilität liegen wird. (Wir betrachten hier Flüssigkeitshäute zwischen gasförmigen Massen. In gewissen anderen Fällen dürfte die entgegengesetzte Annahme natürlicher sein, wie z. B. bezüglich einer Wasserhaut zwischen Quecksilber und Luft, welche durch hinlängliche Abnahme der Dicke offenbar stabil werden würde.)

Wir kehren nun zu unseren früheren Annahmen zurück, dass die Haut dick genug ist, damit das Innere die Eigenschaften der Materie in Masse hat, und dass die Materie in jedem Element unveränderlich ist, ausgenommen bezüglich der Stoffe, deren Potentiale durch die angrenzenden Gasmassen bestimmt werden, und untersuchen, welche Bedingungen in einem derartigen Falle zum Gleichgewicht erforderlich sind.

Infolge des vorausgesetzten Gleichgewichts ihrer einzelnen Elemente kann eine solche Haut als eine einfache Unstetigkeitsfläche zwischen den angrenzenden Gasmassen (welche gleich oder verschieden sein können) betrachtet werden, wenn ihr Krümmungsradius gross ist im Verhältniss zu ihrer Dicke — eine Bedingung, welche wir immer als erfüllt voraussetzen werden. Bezüglich der in diesem Sinne betrachteten Haut werden die mechanischen Gleichgewichtsbedingungen immer vollständig oder nahezu erfüllt sein, sobald der Zustand an nähernder Ruhe erreicht ist, ausgenommen in den Fällen, wo die Haut eine ausgesprochene Viscosität aufweist. Das heisst, es werden die Beziehungen (613), (614), (615) gelten, wenn wir unter σ die Spannung der als einfache Unstetigkeitsfläche angesehenen Haut (d. h. die Summe der Spannungen an den beiden Flächen der Haut) verstehen, während Γ ihre Masse für die Flächeneinheit, vermindert um die Gasmasse ist, welche denselben Raum einnehmen würde, wenn die Haut verschwände und die Gase in ihrer Spannungsfläche aneinander grenzten. Diese [474] Spannungsfläche der Haut theilt offenbar die Entfernung der beiden Spannungsflächen an den beiden Seiten der Haut im umgekehrten Verhältniss ihrer Spannungen. Für praktische Zwecke können wir Γ einfach als die Masse der Haut für die Flächeneinheit ansehen. Es ist zu bemerken, dass die Glieder in (613) und (614), welche Γ enthalten, bei unserer gegenwärtigen Anwendung dieser Gleichungen nicht zu vernachlässigen sind.

Die mechanischen Gleichgewichtsbedingungen einer Haut als einer dünnen, von zwei Unstetigkeitsflächen begrenzten Schicht, sind

nun aber nicht nothwendig erfüllt, wenn die Haut sich in einem Zustande anscheinender Ruhe befindet. Thatsächlich können diese Bedingungen (überall wo die Schwerkraft eine messbare Grösse hat) nicht erfüllt sein, ausser wenn die Haut horizontal ist. Denn der Druck im Innern der Schicht kann nicht gleichzeitig der Bedingung (612), welche ihn schnell mit der Höhe sich ändern lässt, und der auf die verschiedenen Flächen besonderen angewendeten Bedingung (613), welche ihn gleich einem gewissen Mittelwerth der Drucke der angrenzenden Gasmassen erscheinen lässt, entsprechen. Auch können diese Bedingungen aus der allgemeinen Bedingung des mechanischen Gleichgewichts (606) oder (611) nur unter der Voraussetzung abgeleitet werden, dass das Innere der Haut unabhängig von den Oberflächen frei beweglich ist, was im Gegensatz zu unseren ursprünglichen Annahmen steht.

Ausserdem werden die Potentiale der verschiedenen Bestandtheile der Schicht im Allgemeinen nicht die Bedingungen (617) erfüllen, und können es (gleichförmige Temperatur vorausgesetzt) auch nur, wenn die Haut horizontal ist. Denn wären diese Bedingungen erfüllt, so würde in Folge dessen Gleichung (612) Geltung haben. (Vgl. S. 331.)

Wir können hierzu bemerken, dass eine Haut, wie wir sie jetzt betrachten, keine Ausnahme von dem S. 332 angegebenen Grundsatz bilden kann, — dass wenn eine Unstetigkeitsfläche, welche den Bedingungen des mechanischen Gleichgewichts genügt, nur einen in den angrenzenden Massen nicht vorhandenen Bestandtheil hat, und diese Massen alle Bedingungen des Gleichgewichts erfüllen, das Potential des genannten Bestandtheils dem in (617) ausgesprochenen Gesetz in Folge der Bedingung des mechanischen Gleichgewichts (614) genügen muss. Da wir eben gesehen haben, dass unmöglich alle Potentiale in einer nicht horizontalen Flüssigkeitshaut von gleichförmiger Temperatur den Gleichungen (617) genügen kann, so folgt, dass wenn die Haut einige Beständigkeit, die nicht der Viscosität oder der horizontalen Lage oder Temperaturunterschieden zuzuschreiben ist, sie mehr als einen Bestandtheil enthalten muss, dessen Potential nicht durch die angrenzenden Gasmassen gemäss (617) bestimmt wird.

[475 Die Schwierigkeiten der quantitativen experimentellen Bewährung der beschriebenen Eigenschaften wären selbst in den Fällen sehr gross, wo die vorausgesetzten Bedingungen erfüllt wären. Die allgemeine Wirkung einer Abweichung von diesen Bedingungen ist indessen leicht zu ermessen, und wird Rücksicht auf solche Abwei-

chungen genommen, so ergibt sich das allgemeine Verhalten solcher Häute in Uebereinstimmung mit der Theorie.

Die Bildung einer Flüssigkeitshaut findet sehr symmetrisch statt, wenn eine Luftblase an die Oberfläche einer Flüssigkeit steigt. Die Bewegung der Flüssigkeit, wie sie durch die Blase verdrängt wird, bedingt offenbar eine Streckung der beiden Flächen, in denen Flüssigkeit und Luft aneinander grenzen, wo sich diese Flächen einander nähern. Hierdurch wird eine Steigerung der Spannung hervorgerufen, welche sich der Streckung der Flächen widersetzt. Das Mass, in welchem diese Wirkung hervorgerufen wird, hängt von der Natur der Flüssigkeit ab. Wir nehmen den Fall an, dass die Flüssigkeit einen Bestandtheil oder mehrere enthält, welche die Spannung erheblich vermindern, obwohl sie nur einen kleinen Theil der Masse bilden. Solche Bestandtheile sind an der Oberfläche der Flüssigkeit im Ueberschuss zugegen. In diesem Falle ist das Hinderniss gegen die Dehnung der Flächen erheblich, und indem sich die Blase über die allgemeine Oberfläche der Flüssigkeit erhebt, wird die Bewegung der letzteren darin bestehen, dass sie zwischen den beiden Flächen herausfliesst. Dieses Ausfliessen wird aber, sowie die Flüssigkeit auf die Dicke eines Häutchens gelangt ist, in hohem Masse durch die innere Reibung verzögert, und die Wirkung einer Dehnung der Oberfläche auf die Zunahme ihrer Spannung wird in dem Masse grösser und andauernder, als die Menge der Flüssigkeit abnimmt, welche die zur Bildung der zunehmenden Fläche erforderlichen Stoffe zu liefern vermag.

Wir können eine annähernde Schätzung des Betrages der für das Innere einer Flüssigkeitshaut relativ zum Aeusseren möglichen Bewegung vornehmen, indem wir das Absinken von Wasser zwischen parallelen Vertikalebene berechnen, an denen die Bewegung des Wassers auf Null reducirt ist. Benutzen wir den von Helmholtz und Piotrowski ¹⁾ bestimmten Coëfficienten der inneren Reibung, so erhalten wir

$$V = 581 D^2 \quad (656)$$

wo V die mittlere Geschwindigkeit des Wassers (d. h. die Geschwindigkeit [476], mit welcher das Wasser im ganzen Raume gleichförmig sich bewegen müsste, um dieselbe Ausflussmenge zu ergeben; wie die thatsächliche veränderliche Geschwindigkeit) in Millimetern pro

¹⁾ Sitzungsber. d. Wien. Ak. (Math.-naturw. Classe) 40, S. 607. Die Berechnung der Formel (656) und die des Factors (§), welcher in die Formel von Poiseuille einzuführen ist, um sie auf eine Strömung zwischen ebenen Flächen anzuwenden, sind mittelst der allgemeinen Gleichungen für die Bewegung einer zähen Flüssigkeit, wie sie in der angeführten Abhandlung gegeben sind, berechnet worden.

Sekunde, und D die Entfernung in Millimetern zwischen den festen Platten bedeutet; letztere ist klein im Verhältniss zu den anderen Dimensionen angenommen. Dies gilt für die Temperatur von 24°5. Für dieselbe Temperatur ergeben die Versuche von Poiseuille¹⁾

$$V = 337 D^2$$

für die Bewegung des Wassers in langen Capillaren, welche Beziehung für parallele Platten äquivalent ist

$$V = 399 D^2 \quad (657)$$

Der numerische Coëfficient in dieser Gleichung weicht erheblich von dem in (656) ab, welcher aus Versuchen von gänzlich abweichender Art abgeleitet ist. Jedoch können wir wenigstens schliessen, dass in einer aus einer Flüssigkeitshaut, deren innere Reibung und Dichte bei der erwähnten Temperatur von der des Wassers nicht viel verschieden ist, sich wahrscheinlich nicht eine mittlere Geschwindigkeit im Innern relativ zu den Flächen ergeben wird, welche 1000 D^2 überschreitet. Dies ist eine Geschwindigkeit, von 0·1 mm in der Sekunde für eine Dicke von 0·01 mm, von 0·06 mm in der Minute für eine Dicke von 0·001 mm, (welche dem Roth fünfter Ordnung in einer Haut von reinem Wasser entspricht) und von 0·036 mm in der Stunde für eine Dicke von 0·0001 mm, (welche dem Weiss erster Ordnung entspricht). Eine solche innere Strömung ist offenbar mit grosser Dauerhaftigkeit der Haut vereinbar, namentlich in solchen Fällen, wo die Haut im Zustande grösster Dünne existiren kann. Andererseits ergeben die obigen Gleichungen so grosse Werthe von V für Dicken von 1 mm bis 0·1 mm, dass die Haut offenbar ohne Erhebung grosser Flüssigkeitsmengen gebildet werden kann, und Dicken wie diese nur eine momentane Dauer haben.

Eine kleine Betrachtung lehrt, dass die Erscheinung wesentlich von derselben Beschaffenheit ist, wenn Häute auf irgend eine andere Art gebildet werden, wie durch Eintauchen eines Ringes oder der Oeffnung eines Bechers in die Flüssigkeit und Herausheben. Wird die Haut an dem Ende einer Röhre gebildet, so kann sie zuweilen so ausgedehnt werden, dass sie eine grosse Blase bildet. Da die Elasticität (d. h. die Zunahme der Spannung beim Dehnen) an den dünneren Stellen grösser ist, so werden die dickeren Stellen mehr gedehnt, und die Wirkung dieses Vorganges (insoferne derselbe nicht durch die Schwere beeinflusst wird) ist, das Verhältniss der grössten Dicke der Haut zur kleinsten zu vermindern. Während dieser Dehnung wird wie auch sonst die von der unvollständigen Mittheilung der

¹⁾ Ib. p. 653; *chém. des Sav. Étrang.* IX. 532.

Wärme etc. herrührende Elasticität dahin wirken, dass die Blase gegen das Platzen durch die von der Luft oder [477] der Röhre empfangenen Stösse geschützt ist. Wird nun die Blase auf einen geeigneten Träger gesetzt, so wird die Bedingung (613) beinahe augenblicklich erfüllt. Alsdann wird die Blase sich dem durch die Bedingung (614) gesetzten Zustand nähern, indem die leichteren Theile nach oben, die schwereren nach unten gehen, und zwar langsamer oder schneller, je nach der inneren Reibung der Haut. Der sich ergebende Unterschied der Dicke zwischen den oberen und den unteren Theilen der Blase rührt theilweise von der grösseren Spannung her, welcher die oberen Theile unterworfen sind, theilweise von der Verschiedenheit der Stoffe, aus denen sie bestehen. Sind in der Haut nur zwei Bestandtheile vorhanden, deren Potentiale nicht durch die angrenzende Atmosphäre bestimmt werden, so können die Gesetze, welche die Anordnung der Elemente der Haut regeln, sehr einfach ausgedrückt werden. Nennen wir diese Bestandtheile S_1 und S_2 , wobei S_2 (wie auf S. 353) denjenigen bezeichnet, welcher auf der Oberfläche im Ueberschuss vorhanden ist, so wird ein Element der Schicht sich in gleicher, grösserer oder geringerer Höhe, wie das andere anzuordnen bestrebt sein, je nachdem das Verhältniss von S_2 zu S_1 im ersten Element gleich, grösser oder kleiner ist, als im zweiten.

Wenn eine ausgebildete Haut beiden Bedingungen (613) und (614) genügt, und ihre Dicke gross genug ist, dass ihr Inneres die Eigenschaften der Materie in Masse besitzt, so wird das Innere, wenn es wirklich flüssig ist, noch dem eben beschriebenen langsamen Strome unterworfen sein, wie gross auch die innere Reibung sein mag.

Es ist indessen wahrscheinlich, dass dieser Vorgang oft vollständig durch eine gewisse gallertartige Eigenschaft der fraglichen Masse unterbrochen wird, in Folge deren sie, obwohl sie für gewöhnliche Kräfte praktisch sich als flüssig verhält, für solche sehr schwache Kräfte, wie die der Schwere im Inneren einer sehr dünnen, den Bedingungen (613) und (614) genügenden Schicht die Eigenschaften eines festen Körpers besitzt.

Wie dies auch sein mag, so ist oft eine andere Ursache, als die Wirkung der Schwere auf das Innere wirksam, um, nachdem die erwähnten Bedingungen nahezu erfüllt sind, Aenderungen in einer Haut hervorzurufen. Das leuchtet ein, wenn wir unsere Aufmerksamkeit auf den Rand lenken, an welchem die Haut begrenzt ist. An solch einem Rand befindet sich im Allgemeinen eine flüssige Masse, deren Phase mit der im Inneren der Haut stetig ist, welche durch concave Flächen begrenzt ist, und in welcher daher der Druck

kleiner ist, als im Innern der Haut. Diese Flüssigkeit bedingt daher eine starke saugende Wirkung auf das Innere der Haut, wodurch deren Dicke bald vermindert wird. Diese Wirkung zeigt sich am deutlichsten, wenn eine in einem Ringe gebildete Haut in aufrechter Stellung gehalten wird.

Wenn die Haut nicht sehr zähe ist, bedingt die verminderte Dicke zunächst den Rändern einen geschwinden; aufwärts gehenden Strom an jeder Seite, während der mittlere Theil [478] abwärts steigt. Ebenso entweichen am unteren Rande der Haut, wo der Rand nahezu horizontal ist, die dünner gewordenen Theile aus ihrer Lage unstillen Gleichgewichts unterhalb schwerer Theile und gehen durch den centralen Theil der Haut aufwärts, bis sie eine Lage stillen Gleichgewichts finden. Durch diese Vorgänge wird die Dicke der ganzen Haut rapid vermindert.

Die Energie der saugenden Wirkung, welche diese Erscheinungen hervorbringt, kann aus den folgenden Bemerkungen ermessen werden. Der Druck in der schmalen, flüssigen Masse, welche die Haut umgiebt, ist natürlich veränderlich und zwar grösser in den unteren Theilen, als in den oberen, er ist aber überall kleiner, als der der Atmosphäre. Wir nehmen einen Punkt an, in welchem dieser Unterschied gleich dem Drucke von einem Centimeter der Flüssigkeit ist. (Es ist wahrscheinlich, dass viel grössere Druckunterschiede vorkommen). An einem nahe dabei gelegenen Punkte im Inneren der Schicht ist der Druck der der Atmosphäre. Wäre nun der Druckunterschied dieser beiden Punkte gleichförmig über die Entfernung von einem Centimeter vertheilt, so wäre die Stärke dieser Wirkung gleich der der Schwere. Da aber die Druckänderung sehr plötzlich (in einem kleinen Bruchtheil eines Millimeters) erfolgt, so muss ihre Wirkung, in dem begrenzten Raum einen Strom hervorzubringen, enorm gross im Vergleich zu der der Schwere sein.

Da der eben beschriebene Vorgang mit dem Absteigen der Flüssigkeit in die die Haut umgebende Masse verknüpft ist, so kann er als ein weiteres Beispiel der nach unten gerichteten Tendenz im Inneren der Haut angesehen werden. Es giebt noch einen dritten Weg, auf welchem diese Tendenz sich bethätigen kann, wenn der Hauptbestandtheil des Inneren flüchtig ist, nämlich durch die Luft. So kann im Falle einer Haut aus Seifenwasser, wenn wir die Atmosphäre so mit Feuchtigkeit gesättigt annehmen, dass das Potential des Wassers in mittlerer Höhe zwischen dem höchsten und tiefsten Theil der Haut denselben Werth in der Atmosphäre wie in der Haut hat, leicht gezeigt werden, dass in den oberen Theilen Verdampfung eintritt, und

Verflüssigung in den unteren. Diese Vorgänge würden in einer sonst ruhigen Atmosphäre Diffusions- und andere Strömungen erzeugen, deren allgemeine Wirkung ist, die Feuchtigkeit nach unten zu führen. Eine so genaue Ausgleichung würde übrigens kaum erreichbar sein, und die beschriebenen Vorgänge werden schwerlich so schnell erfolgen, um von praktischer Wichtigkeit zu sein.

Ist aber das Potential des Wassers in der Luft wesentlich von dem in der Haut verschieden, wie im Falle einer Haut von Seifenwasser in trockener Luft, oder einer Haut von Seifenwasser mit Glycerin in einer feuchten [479] Atmosphäre, so kann die Wirkung der Verdampfung oder Verflüssigung nicht vernachlässigt werden. Im ersten Falle wird die Abnahme der Dicke der Haut beschleunigt, im zweiten verzögert werden. Im Falle der glycerinhaltigen Haut ist zu bemerken, dass das verdichtete Wasser nicht in jeder Hinsicht die durch den inneren Strom fortgeführte Flüssigkeit zu ersetzen vermag, sondern dass beide Vorgänge zusammen dahin wirken werden, das Glycerin aus der Haut fortzuwaschen.

Ist aber ein Bestandtheil flüchtig, welcher die Spannung der Haut stark vermindert, wenn er auch nur einen kleinen Antheil der Masse bildet (und welcher deshalb im Ueberschusse in der Oberfläche existirt), so kann die Wirkung der Verdampfung und Verflüssigung erheblich sein, selbst wenn der mittlere Werth für das Potential dieses Bestandtheils in der Haut derselbe ist, wie in der umgebenden Luft. Um dies zu erläutern, betrachten wir wie früher den einfachen Fall zweier Bestandtheile (vgl. S. 353). Aus Gleichung (508) geht hervor, dass die Potentiale in der Haut sich mit der Höhe z ändern müssen, da die Spannung es thut, und aus Gleichung (98) folgt, dass diese Aenderung (sehr annähernd) die Beziehung

$$\gamma_1 \frac{d\mu_1}{dz} + \gamma_2 \frac{d\mu_2}{dz} = 0 \quad (658)$$

erfüllen muss, wo γ_1 und γ_2 die Dichten von S_1 und S_2 im Inneren der Haut darstellen. Die Aenderung des Potentials von S_2 übertrifft daher bei der senkrechten Erhebung um so mehr die Aenderung des Potentials von S_1 , je kleiner die Dichte von S_2 im Innern der Haut ist. Sind daher die Widerstände gegen Verdampfung, Bewegung durch die Luft und Verflüssigung die gleichen für beide Stoffe, so müssen diese Vorgänge viel schneller bezüglich S_2 erfolgen. Es ist zu bemerken, dass die Werthe von $\frac{d\mu_1}{dz}$ und $\frac{d\mu_2}{dz}$ entgegengesetzte Zeichen haben, so dass S_1 sich abwärts, S_2 aufwärts durch die Luft zu bewegen sucht. Diese Wirkungen sind thatsächlich von gleicher Art. Denn

findet am oberen Ende der Haut Verflüssigung von S_2 statt, so wird sie eine Verminderung der Spannung und demgemäss eine Dehnung der Haut hervorrufen, wodurch deren Dicke ebenso vermindert wird, wie durch die Verdampfung von S_1 . Wir können schliessen, dass es eine allgemeine Bedingung für die Dauerhaftigkeit flüssiger Häute ist, dass der Stoff, welcher in den oberen Theilen der Haut die Verminderung der Spannung hervorruft, nicht flüchtig sein darf.

Aber abgesehen von jeder Wirkung der Atmosphäre haben wir uns überzeugt, dass eine [480] Haut, welche im Innern wirklich flüssig ist, im Allgemeinen einer stetigen Verminderung der Dicke durch die Wirkung der Schwere und das Saugen der Ränder unterworfen ist. Früher oder später wird irgendwo das Innere nicht mehr die Eigenschaften der Materie in Masse besitzen. Alsdann wird die Haut wahrscheinlich bezüglich einer Strömung im Innern (vgl. S. 357) unstabil werden, die dünnsten Theile streben sich (abgesehen von allen äusseren Ursachen) noch mehr zu verdünnen, fast als bestände eine Anziehung zwischen den Oberflächen der Haut, welche, bei grösserer Entfernung unmerklich, bei zunehmender Verdünnung der Schicht merklich wird. Wir können erwarten, dass hierdurch die Haut zerissen wird, und dies ist zweifellos bei den meisten Flüssigkeiten der Fall. In einer Haut aus Seifenwasser erfolgt indessen das Zerreißen nicht, und der Vorgang kann beobachtet werden. Es ergibt sich selbst bei sehr oberflächlicher Beobachtung, dass eine Haut, deren Farbe sich dem Schwarz nähert, eine bemerkenswerthe Unbeständigkeit zeigt. Die stetige Aenderung der Farbe wird durch das plötzliche Entstehen und die schnelle Ausdehnung von schwarzen Flecken unterbrochen. Dass bei der Bildung dieser Flecken eine Trennung verschiedener Stoffe und nicht einfach die Dehnung eines Theiles der Haut eintritt, ergibt sich aus der Thatsache, dass die Haut an den Rändern dieser Flecken sich verdickt.

Dies lässt sich an einer ebenen senkrechten Haut sehr deutlich erkennen, wenn ein einzelner schwarzer Fleck sich bildet und schnell über eine erhebliche Fläche ausbreitet, welche vorher von nahezu gleichförmiger, sich dem Schwarz nähernder Farbe war. Der Rand des schwarzen Fleckes ist gleichsam durch einen Faden glänzender Kügelchen bezeichnet, während er sich ausdehnt, und während er grösser wird, gleitet er so quer durch die unteren farbigen Streifen. Unter günstigen Verhältnissen erfolgt oft eine Art Regen von diesen glänzenden Flecken. Es sind dies offenbar kleine Stellen, die erheblich — anscheinend viele Male — dicker sind, als der Theil der Haut, aus welchem sie sich gebildet haben. Wäre nun die Bildung der

schwarzen Flecken einer einfachen Dehnung der Haut zuzuschreiben, so könnten offenbar derartige Erscheinungen nicht auftreten. Die Verdickung des Randes der Haut kann nicht durch Zusammenziehung erklärt werden. Denn eine Dehnung der oberen Theile der Haut und eine Schrumpfung der untern und dickeren unter Abfliessen der zwischenliegenden Theile müsste durch die Zähigkeit viel weniger behindert und durch die Schwere viel mehr begünstigt werden, als solche Dehnungen und Schrumpfungen, welche die beschriebenen Erscheinungen hervorbringen. Die rapide Bildung eines dünnen Flecks durch einen inneren Strom würde eine Anhäufung des Materials, welches das Innere der Haut bildet, am Rande des Flecks hervorrufen und die Verdickung der Haut an dieser Stelle zur nothwendigen Folge haben.

[481] Was bei der Bildung der schwarzen Flecken am schwierigsten zu erklären ist, ist das Aufhören des Vorganges, durch welchen die Haut dünner wird. Es scheint sehr naturgemäss, dies, wenn möglich, durch einen passiven Widerstand gegen Bewegung in Folge einer sehr zähen oder gallertartigen Beschaffenheit der Haut zu erklären. Denn es ist nicht wahrscheinlich, dass die Haut, nachdem sie durch den Ausfluss von Materie aus ihrem Inneren unstabil geworden ist, durch die Fortsetzung dieses Vorganges (ohne Hilfe des erwähnten Widerstandes) wieder stabil werden sollte. Andererseits zeigt Seifenwasser, welches etwas stärker als zur Erzeugung von Häuten am besten geeignet ist, sehr deutlich gallertartige Beschaffenheit, und es ist ganz natürlich, dass selbst, wenn eine solche Beschaffenheit im Inneren einer Masse oder dicken Haut der Flüssigkeit nicht vorhanden ist, sie in der unmittelbaren Nähe der Haut dennoch bestehen könnte (wo bekanntlich die Seife oder einige ihrer Bestandtheile im Ueberschuss vorhanden sind, und ebenso in einer so dünnen Haut, dass ihr Inneres nicht mehr die Eigenschaften der Materie in Masse hat.¹⁾ Diese Betrachtungen führen indessen nicht zu einer Wahrscheinlichkeit a priori, für das rechtzeitige Aufhören der Tendenz zu einer inneren Strömung zwischen angrenzenden Elementen des schwarzen Flecks, welche von etwas verschiedener Dicke sind, so dass das

¹⁾ Die Versuche von Hrn. Plateau (Kap. 7 des erwähnten Werkes) zeigen, dass dies in sehr bemerkenswerthem Grade bei einer Lösung von Saponin der Fall ist. Bezüglich des Seifenwassers lassen sie indessen keine grössere oberflächliche Zähigkeit, als bei reinem Wasser erkennen. Doch wird der Widerstand gegen eine innere Strömung, wie wir sie betrachten, nicht nothwendig durch den Widerstand gegen solche Bewegungen gemessen, wie sie in den erwähnten Versuchen zur Anwendung gelangten.

Reissen der Haut vermieden wird. Denn die Zunahme der Spannung mit der Dehnung, welche in einer dicken Haut für ihre Stabilität bei der Dehnung erforderlich ist, steht im Zusammenhange mit einem Ueberschuss an Seife (oder einiger ihrer Bestandtheile) auf der Oberfläche im Verhältniss zum Inneren. Bezüglich der schwarzen Flecken ist es naturgemäss, obwohl das Innere nicht mehr die Eigenschaften der Materie in Masse hat, und quantitative Bestimmungen für die Oberflächen einer Masse der Flüssigkeit nicht anwendbar sind, die Stabilität für Ausdehnung durch die Annahme zu erklären, dass derselbe allgemeine Unterschied der Zusammensetzung auch hier besteht. Erklären wir daher das Aufhören der inneren Ströme durch die zunehmende Dichte der Seife oder einiger ihrer Bestandtheile im Inneren der Haut, so müssen wir immer noch annehmen, dass der charakteristische Unterschied zwischen dem Inneren und der Oberfläche der Haut nicht verschwunden ist.

Die vorstehende Untersuchung bezieht sich auf Flüssigkeitshäute zwischen Gasmassen. Aehnliche Betrachtungen finden für Flüssigkeitshäute zwischen anderen Flüssigkeiten oder zwischen Flüssigkeiten und Gasen statt, und ebenso für Gasschichten zwischen [482] Flüssigkeitsmassen statt. Die letzteren können durch vorsichtiges Niederlegen eines Flüssigkeitstropfens auf die Oberfläche derselben oder einer anderen Flüssigkeit gebildet werden. Dies kann (mit passenden Flüssigkeiten) so geschehen, dass der Zusammenhang der Luft zwischen dem Flüssigkeitstropfen und der Masse nicht unterbrochen ist, sondern eine Lufthaut gebildet wird, welche, wenn die beiden Flüssigkeiten gleich sind, ein Gegenbild zu der Flüssigkeitshaut darstellt, welche durch eine sich zur Oberfläche einer Flüssigkeit erhebende Luftblase gebildet wird. (Hat die Blase dasselbe Volumen, wie der Tropfen, so haben beide Häute, ebenso wie der übrige Theil der Flächen, welche die Blase, resp. den Tropfen begrenzen, dieselbe Gestalt.) Zuweilen, wenn das Gewicht und Moment des Tropfens ihn durch die Masse der Flüssigkeit, auf welche er fällt, hindurchführt, erscheint er von einer vollständigen kugelförmigen Lufthaut umgeben, welche in einem kleinen Massstabe das Gegenbild einer in der Luft schwebenden Seifenblase ist ¹⁾. Wenn aber der Stoff, welcher hauptsächlich die Spannungsunterschiede in der Haut bedingt, ein Bestandtheil der

¹⁾ Diese kugelförmigen Lufthäute bilden sich leicht in Seifenwasser. Sie sind von gewöhnlichen Luftblasen durch ihr Aussehen und ihr Verhalten unterscheidbar. Die beiden concentrischen Kugelflächen sind deutlich sichtbar, indem der Durchmesser der einen etwa dreiviertel so gross, wie der der anderen erscheint. Dies ist natürlich eine optische Täuschung, die von dem Brechungscoefficienten der Flüssigkeit abhängt.

flüssigen Massen auf beiden Seiten der Lufthaut ist, so können die erforderlichen Potentialunterschiede dieses Stoffes nicht dauernd erhalten werden, und solche Häute besitzen geringe Dauer im Verhältniss zu Seifenblasen in Luft. In dieser Hinsicht ist der Fall der Lufthäute dem der Flüssigkeitshäute in einer Atmosphäre mit Stoffen, welche ihre Spannung bedeutend vermindern, vergleichbar. (Siehe S. 364.)

Unstetigkeitsflächen zwischen festen und flüssigen Körpern.

Wir haben bisher die Unstetigkeitsflächen unter der Voraussetzung behandelt, dass die angrenzenden Massen flüssig sind. Dies ist bei weitem der einfachste Fall für eine strenge Behandlung, da die Massen nothwendig isotrop sowohl in ihrem Zustande, wie auch in ihren Spannungen sind. Ausserdem gestattet die Beweglichkeit der Massen in diesem Falle eine befriedigende Verwirklichung der mechanischen Gleichgewichtsbedingungen. Andererseits ist die Starrheit fester Körper im Allgemeinen so gross, dass Tendenzen der Unstetigkeitsflächen, sich bezüglich der Grösse oder Gestalt zu ändern, gegenüber den Kräften vernachlässigt werden können, welche im Innern fester Körper durch irgend merkliche Zwängungen hervorgehoben werden, so dass bei der Bestimmung des Zwängungszustandes fester Körper die Unstetigkeitsflächen im Allgemeinen nicht berücksichtigt zu werden brauchen. Jedoch müssen wir auf die Natur der Unstetigkeitsflächen [483] zwischen festen und flüssigen Körpern wegen der Tendenz zur Ausscheidung oder Auflösung an solchen Flächen, sowie wegen der Tendenz verschiedener Körper, sich über die Oberflächen fester Körper auszubreiten, in Betracht ziehen.

Wir betrachten demnach eine Unstetigkeitsfläche zwischen einer Flüssigkeit und einem festen Körper, wobei der Letztere entweder isotrop oder von stetiger krystallinischer Beschaffenheit und irgend einem mit dem Zustande mechanischen Gleichgewichts gegenüber der Flüssigkeit verträglichen Zwange unterworfen sein kann. Wir werden den Fall nicht ausschliessen, dass Stoffe, welche den angrenzenden Massen fremd sind, sich in geringer Menge an der Unstetigkeitsfläche befinden; wir werden aber voraussetzen, dass die Natur dieser Fläche (d. h. der nicht homogenen Haut zwischen den annähernd homogenen Massen) völlig durch die Art und den Zustand der Massen bestimmt ist, welche durch sie geschieden werden und durch die Mengen fremder Stoffe, welche etwa zugegen sind. Die Begriffe der Theilungsfläche und der Oberflächendichte der Energie, der Entropie und der einzelnen Bestandtheile, welche wir für Unstetigkeitsflächen zwischen

Flüssigkeiten gebildet haben (vgl. S. 258 und 265), finden offenbar auf den vorliegenden Fall unveränderte Anwendung. Wir werden das Suffix₁ mit Bezug auf die Substanz des festen Körpers benutzen, und nehmen an, dass die Theilungsfläche so bestimmt ist, dass die Oberflächendichte dieses Stoffes gleich Null wird. Die Flächendichten der Energie, der Entropie, und der anderen Bestandtheile können dann durch unsere gewöhnlichen Symbole

$$\varepsilon_{s(1)}, \nu_{s(1)}, \Gamma_{2(1)}, \Gamma_{3(1)}, \text{ etc.},$$

bezeichnet werden. (Vgl. S. 276.)

Die Grösse σ sei durch die Gleichung

$$\sigma = \varepsilon_{s(1)} - t\nu_{s(1)} - \mu_2 \Gamma_{2(1)} - \mu_3 \Gamma_{3(1)} - \text{etc.} \quad (659)$$

definiert, wo t die Temperatur und $\mu_2, \mu_3, \text{ etc.}$ die Potentiale der angegebenen Stoffe an der Unstetigkeitsfläche bedeuten.

Wie im Falle der beiden Flüssigkeitsmassen (vgl. S. 302) können wir σ als die zur Bildung der Einheit der Unstetigkeitsfläche verbrauchte Arbeit ansehen — unter bestimmten Bedingungen, welche hier nicht auseinandergesetzt zu werden brauchen — jedoch kann σ nicht wohl als ein Ausdruck der Spannung dieser Fläche angesehen werden. Die letztere Grösse hängt von der Arbeit bei der Dehnung der Fläche ab, während die Grösse σ von der Arbeit bei der Bildung der Fläche bestimmt wird. Bei vollkommen flüssigen Massen sind diese Vorgänge nicht unterscheidbar, ausser wenn die Unstetigkeitsfläche Bestandtheile enthält, welche in den angrenzenden Massen nicht vorkommen, und selbst in diesem Fall ist (da vorausgesetzt werden muss, dass die Fläche aus Stoffen gebildet wird, die mit demselben Potential wie in der Fläche zur Verfügung stehen) die zu unendlich kleiner Dehnung der Fläche aufgewendete Arbeit [484] identisch mit der zur Bildung eines gleichen unendlich kleinen Betrages neuer Fläche erforderlichen Arbeit. Ist aber eine der Massen fest, und müssen ihre Zwangszustände unterschieden werden, so besteht zwischen der Dehnung der Fläche und der Bildung einer neuen keine derartige Aequivalenz¹⁾.

Nach Erledigung dieser Voraussetzungen gehen wir nun zur

¹⁾ Dies tritt deutlicher bei der Betrachtung eines besonderen Falles hervor. Wir betrachten eine dünne ebene Platte eines Krystalls im leeren Raume (welcher als der Grenzfall einer sehr verdünnten Flüssigkeit angesehen werden kann) und nehmen an, dass die beiden Flächen der Platte gleichartig sind. Durch Anbringung passender Kräfte an den Rändern können wir alle Spannungen im Innern zum Verschwinden bringen. Die Spannungen der beiden Flächen befinden sich mit diesen Kräften im Gleichgewicht und werden durch sie gemessen. Die auf diese Art gemessenen

Erörterung der Gleichgewichtsbedingung über, welche sich auf die Auflösung eines festen Körpers an seiner mit einer Flüssigkeit in Berührung stehenden Oberfläche bezieht, wenn die thermischen und mechanischen Gleichgewichtsbedingungen erfüllt sind. Es wird sich als nöthig erweisen, die Fälle krystallinischer und isotroper Körper gesondert zu erörtern, da bei ersteren der Werth von σ von der Lage der Fläche unabhängig ist, wenn wir von etwaigen Einflüssen einer Zwängung des Körpers absehen, während im Falle krystallisirter Körper der Werth von σ erheblich mit der Lage der Fläche gegen die Krystallachsen veränderlich ist, und zwar so, dass er eine grössere Anzahl scharf definirter Minima besitzt¹⁾. Dies kann aus den Erscheinungen an krystallinischen Körpern geschlossen werden, wie aus der nachfolgenden Untersuchung deutlicher hervorgehen wird. Während dementsprechend die Richtungsänderung eines [485] Oberflächenelements (bezüglich ihres Einflusses auf den Werth von σ) im Falle isotroper fester Stoffe vernachlässigt werden kann, verhalten sich Krystalle völlig verschieden. Während ferner die Gleichgewichtsflächen zwischen Flüssigkeiten und löslichen isotropen festen Körpern keine Unstetigkeiten mit der Richtung zeigen, indem sie meist gekrümmt sind, hat ein Krystall im Gleichgewichtszustande mit einem flüssigen

Spannungen der Oberflächen können aber offenbar nach verschiedenen Richtungen verschiedene Werthe haben, und sind völlig verschieden von der Grösse, welche wir mit σ bezeichnen, und welche die Arbeit darstellt, die für die Bildung der Einheit der Fläche durch einen umkehrbaren Vorgang erforderlich ist, und welche in keinerlei Zusammenhang mit einer bestimmten Richtung steht.

In gewissen Fällen scheinen indessen die Werthe von σ und der Oberflächenspannung nicht sehr verschieden zu sein. Dies gilt besonders für die zahlreichen Stoffe, welche im Allgemeinen (und für viele Zwecke völlig angemessen) als feste Körper angesehen werden, doch thatsächlich nur sehr zähe Flüssigkeiten sind. Selbst wenn ein Körper bei seiner augenblicklichen Temperatur keine Flüssigkeitseigenschaften zeigt, so können wir doch annehmen, dass, wenn seine Oberfläche bei höherer Temperatur gebildet worden ist, wo der Körper flüssig war, und der Uebergang in den festen Zustand stetig vor sich gegangen ist, dass, alsdann der Werth von σ mit der Oberflächenspannung zusammenfiel, bis der Körper unzweifelhaft fest war und dass beide nur insofern verschieden sind, als sie durch nachfolgende Aenderungen der Temperatur und auf den festen Körper ausgeübte Spannungen verschieden beeinflusst werden. Ausserdem ist es nicht unwahrscheinlich, dass, wenn ein amorpher Körper sich in einem Gleichgewichtszustand mit einem Lösungsmittel befindet, die mit grösserer Beweglichkeit ausgestatteten Theilchen auf seiner Oberfläche sich so anordnen werden, dass für sie der Werth von σ mit der Oberflächenspannung wie bei Flüssigkeiten zusammenfällt, wenn sie auch im Innern keine Flüssigkeitseigenschaften haben.

¹⁾ Die Differentialcoefficienten von σ nach den Richtungs cosinus scheinen un-
stetige Funktionen der letzteren zu sein.

Lösungsmittel im Allgemeinen eine gebrochene, aus wesentlich ebenen Theilen bestehende Grenzfläche.

Für isotrope feste Körper kann die Gleichgewichtsbedingung folgendermassen abgeleitet werden. Nehmen wir an, dass der Körper ungeändert bleibt, nur dass eine unbegrenzt kleine Menge desselben an der Fläche, wo er mit der Flüssigkeit zusammentrifft, in Lösung geht, und dass die Flüssigkeit in erheblicher Menge vorhanden ist und homogen bleibt, so kann die Zunahme der Energie in der Nachbarschaft der Grenzfläche durch den Ausdruck

$$\int [\varepsilon_v' - \varepsilon_v'' + (c_1 + c_2) \varepsilon_{s(1)}] \delta N Ds$$

dargestellt werden, wo Ds ein Flächenelement, δN die Aenderung der Lage desselben (normal gemessen und bei der Auflösung des Körpers negativ gerechnet), c_1 und c_2 seine Hauptkrümmungen (positiv, wenn die Mittelpunkte auf der Seite des festen Körpers liegen), $\varepsilon_{s(1)}$ die Flächendichte der Energie, ε_v' und ε_v'' die Volumendichten der Energie im festen resp. flüssigen Körper bedeuten, und das Integrationszeichen sich auf die Flächenelemente Ds bezieht. Aehnlich sind die Zunahmen der Entropie und der Mengen der einzelnen Bestandtheile zunächst der Oberfläche;

$$\begin{aligned} & \int [\eta_v' - \eta_v'' + (c_1 + c_2) \eta_{s(1)}] \delta N Ds, \\ & \int [\gamma_1' - \gamma_1''] \delta N Ds, \\ & \int [-\gamma_2'' + (c_1 + c_2) T_{2(1)}] \delta N Ds, \\ & \text{etc.} \end{aligned}$$

Die Entropie und die Stoffe verschiedener Art in diesen Gleichungen können wir als von der Flüssigkeit herrührend ansehen. Mit umgekehrtem Zeichen werden daher diese Ausdrücke die Zunahme der Entropie und der Mengen der Bestandtheile in dem ganzen von der Flüssigkeit eingenommenen Raume mit Ausnahme des unmittelbar an den festen Körper grenzenden darstellen. Da dieser Raum als constant angesehen werden kann, ergibt sich (nach Gleichung (12)), die Zunahme der Energie in diesem Raume durch Multiplication des obigen Ausdruckes für die Entropie mit $-t$, sowie Multiplikation der Ausdrücke für die Bestandtheile mit $-\mu_1''$, $-\mu_2$, etc.¹⁾ und Summation. Wird hierzu [486] für die Zunahme der Energie in der Nähe der Oberfläche der obige Ausdruck gefügt, so erhalten wir die Energiezunahme des ganzen Gebildes. Nun haben wir nach (93)

$$p'' = -\varepsilon_v'' + t\eta_v'' + \mu_1'' \gamma_1'' + \mu_2 \gamma_2'' + \text{etc.}$$

¹⁾ Das Potential μ_1'' ist mit dem Doppelstrich bezeichnet, um darauf hinzuweisen, dass der Werth in der flüssigen Masse zu bestimmen ist und ihn von dem

Mittelst dieser Gleichung und (659) kann unser Ausdruck für die Gesamtzunahme der Energie in dem Gebilde geschrieben werden.

$$f[\varepsilon_{\nu}' - t r_{\nu}' - \mu_1'' \gamma_1' + p'' + (c_1 + c_2) \sigma] \delta N Ds. \quad (660)$$

Damit dieselbe für alle Werthe von δN Null wird, muss der Coefficient von $\delta N Ds$ verschwinden.

Dies ergibt als Gleichgewichtsbedingung

$$\mu_1'' = \frac{\varepsilon_{\nu}' - t r_{\nu}' + p''(c_1 + c_2) \sigma}{\gamma_1'} \quad (661)$$

Diese Gleichung ist identisch mit (387), abgesehen vom Gliede mit σ , welches für eine ebene Fläche verschwindet¹⁾.

Wir können ferner bemerken, dass wenn der feste Körper keinem Zwang ausser einem isotropen Druck unterliegt, und die mit σ bezeichnete Grösse gleich der wahren Oberflächenspannung des festen Körpers ist, $p'' + (c_1 + c_2) \sigma$ den Druck im Inneren des Körpers darstellt; die rechte Seite stellt [vgl. Gleichung (93)] den Werth des Potentials des Stoffes, aus welchem der feste Körper besteht, in diesem dar. In diesem Falle geht daher die Gleichung über in

$$\mu_1'' = \mu_1',$$

d. h. sie drückt die Gleichheit der Potentiale in beiden Massen aus — dieselbe Bedingung, welche bestehen müsste, wenn die Massen flüssig wären.

Ausserdem ist die Compressibilität aller festen Körper so klein, dass, wenn auch σ nicht die wahre Spannung der Oberfläche und $p'' + (c_1 + c_2) \sigma$ nicht den wahren Druck im festen Körper bei isotroper Spannung darstellt, die für den Druck $p'' + (c_1 + c_2) \sigma$ mit der augenblicklichen Temperatur berechneten Grössen ε_{ν} und η_{ν} merklich dieselben Werthe haben werden, als wenn sie für den wahren Druck des festen Körpers berechnet würden. Daher wird die rechte Seite [487] der Gleichung (661) für den Fall merklich isotroper Spannung des festen Körpers dem Potential desselben Körpers bei derselben Temperatur, aber unter dem Drucke $p'' + (c_1 + c_2) \sigma$ nahe gleich sein, und die Gleichgewichtsbedingung bezüglich der

Potential μ_1' für die feste Masse (in einem Zustande isotropen Zwanges) zu unterscheiden, welches, wie wir sehen werden, nicht immer denselben Werth besitzt. Die anderen Potentiale μ_2 , etc. haben dieselben Werthe wie in (659) und bestehen aus zwei Klassen, von denen die eine sich auf Stoffe bezieht, die Bestandtheile der flüssigen Masse sind (und die mit Doppelstrichen bezeichnet werden könnten), während die anderen nur in der Oberfläche vorkommen. Die mit den Potentialen der zweiten Klasse zu multiplizirenden Ausdrücke haben alle den Werth Null.

¹⁾ In der Gleichung (387) ist die Dichte des festen Körpers mit Γ bezeichnet, welches daher gleich γ_1' in (661) ist.

Auflösung eines festen Körpers von isotroper Spannung kann mit genügender Annäherung dahin ausgesprochen werden, dass die Potentiale im festen wie im flüssigen Körper diesen Werth haben müssen. Ebenso wird, wenn der Körper sich nicht im Zustande isotroper Spannung befindet, der Unterschied der beiden in Frage stehenden Drucke nicht merklich die Werthe von ε_v' und η_v' beeinflussen, und der Werth auf der rechten Seite der Gleichung kann berechnet werden, als wenn $p'' + (c_1 + c_2) \sigma$ den wahren normal zur Oberfläche gerichteten Druck im festen Körper darstellte. Hätten wir daher angenommen, dass die Grösse σ die Spannung der Fläche zwischen einem festen und einem flüssigen Körper misst, wie sie es im Falle zweier flüssiger Massen thut, so hätte uns diese Annahme praktisch zu keinem Irrthum bei der Auswerthung des für das Gleichgewicht erforderlichen Potentials μ_1'' , geführt. Weicht andererseits der Werth von σ für irgend einen amorphen Körper erheblich von der wahren Oberflächenspannung ab, so wird durch Einführung der letzteren Grösse für σ in (661) die rechte Seite der Gleichung dem wahren Werth von μ_1' gleich gemacht, wenn die Spannung isotrop ist, jedoch wird er dem Werthe von μ_1'' im Falle des Gleichgewichts nicht gleich sein, ausser wenn $(c_1 + c_2) = 0$ ist.

Ist die Spannung im festen Körper nicht isotrop, so kann die Gleichung (661) als ein Ausdruck der Bedingung des Gleichgewichts für die Auflösung des festen Körpers angesehen werden, und ist von der Gleichgewichtsbedingung für das Wachsthum des festen Körpers zu unterscheiden, da der neue Stoff zweifellos in einem Zustande isotroper Spannung abgelagert wird. (Bei krystallischen Körpern, welche hier nicht betrachtet werden, liegt der Fall anders). Der zum Gleichgewicht bezüglich der Bildung neuer Mengen des festen Körpers erforderliche Werth von μ_1'' ist ein wenig kleiner, als der zum Gleichgewicht bezüglich der Auflösung erforderliche. Was das thatsächliche Verhalten des festen und flüssigen Körpers anlangt, ist alles, was uns die Theorie mit Sicherheit vorausszusagen gestattet, dass der feste Körper sich nicht lösen wird, wenn der Werth des Potentials μ_1'' grösser ist, als der aus der Gleichung für den festen Körper mit seinen deformirenden Spannungen sich ergebende, und dass neue Substanz nicht gebildet werden wird, wenn der Werth von μ_1'' kleiner ist, als ihn dieselbe Gleichung für den Fall des festen Körpers mit isotroper Spannung ergeben würde¹⁾. Es ist indessen

¹⁾ Die Möglichkeit, dass der neue feste Körper von anderer Zusammensetzung sein könnte, als der ursprüngliche, ist hier ausser Betracht gelassen. Dieser Punkt ist auf S. 95 bis 99 untersucht worden, wenn auch ohne Beziehung auf den Zwangszustand

wahrscheinlich, dass [488] wenn die mit dem festen Körper in Berührung stehende Flüssigkeit nicht erneuert wird, das Gebilde im Allgemeinen einen Gleichgewichtszustand finden wird, in welchem die auswendigen Theile des festen Körpers sich in einem Zustande isotroper Spannung befinden werden. Wenn sich der feste Körper zunächst auflösen wollte, so würde sich die Lösung zunächst übersättigen, vielleicht bis ein den Bedingungen des Gleichgewichts mit dem gespannten festen Körper genügender Zustand erreicht und alsdann, oder schon früher, würde ein Absatz von festem Stoff in einem Zustande isotroper Spannung sich zu bilden beginnen, und so lange fort dauern, bis die Flüssigkeit auf einen Zustand des Gleichgewichts mit dem neuen festen Stoff gebracht ist.

Die Wirkung der Schwere beeinflusst nicht die Beschaffenheit der Gleichgewichtsbedingung für jeden einzelnen Punkt, in welchem Flüssigkeit und fester Körper sich berühren, sie veranlasst aber eine Veränderung von p'' und μ_1'' in (661) nach den in (612) und (617) ausgesprochenen Gesetzen. Nehmen wir die auswendig liegenden Theile des festen Körpers in einem Zustande isotropen Zwanges an, was den wichtigsten Fall darstellt, so ist, wie wir gesehen haben, die Bedingung (661) wenigstens merklich aequivalent der folgenden: — dass das Potential der Substanz des festen Körpers bei der Temperatur t und dem Drucke $p'' + (c_1 + c_2) \sigma$ gleich μ_1'' sein muss. Oder wir schreiben die Bedingung, wenn wir mit (p') den dem festen Körper zugehörigen Druck bei der Temperatur t und dem Potential μ_1'' bezeichnen

$$(p') = p'' + (c_1 + c_2) \sigma \quad (662)$$

Schreiben wir noch γ'' für die Gesamtdichte der Flüssigkeit, so haben wir nach (612)

$$dp'' = -g\gamma'' dz.$$

Nach (98)

$$d(p') = \gamma_1' d\mu_1'',$$

und nach (617)

$$d\mu_1'' = -g dz;$$

woraus

$$d(p') = -g\gamma_1' dz.$$

Demnach haben wir $d(p') - dp'' = g(\gamma'' - \gamma_1') dz$,

und

$$(p' - p'') = g(\gamma'' - \gamma_1') z,$$

wo z von der Horizontalebene gemessen ist, in welcher $(p') = p''$.

des festen Körpers oder den Einfluss der Krümmung der Unstetigkeitsfläche. Der oben ausgesprochene Satz kann folgendermassen verallgemeinert werden, so dass er für die Bildung neuen festen Stoffes aller Art an der Oberfläche giltig ist; dass neuer fester Stoff auf der Oberfläche (in mehr als unmerklicher Dichte) nicht gebildet werden wird, wenn die rechte Seite von (661) für solchen Stoff berechnet, einen grösseren Werth ergiebt, als das Potential solchen Stoffes in der Flüssigkeit beträgt.

Setzen wir diesen Werth in (662), so erhalten wir

$$c_1 + c_2 = \frac{g(\gamma'' - \gamma_1')}{\sigma} z, \quad (663)$$

[489] gerade als wenn beide Massen flüssig wären und σ die Spannung ihrer gemeinsamen Fläche sowie (p') der wahre Druck der bezeichneten Masse wäre. Vgl. (619).

Die Hindernisse, welche sich einer genauen experimentellen Verwirklichung dieser Beziehungen entgegenstellen, sind sehr gross, namentlich wegen des Mangels vollkommener Gleichförmigkeit in der inneren Structur amorpher fester Körper, und wegen der passiven Widerstände gegen Vorgänge, welche zur Hervorbringung eines die Bedingungen des theoretischen Gleichgewichts erfüllenden Zustandes nothwendig sind; jedoch dürfte es nicht schwer sein, die allgemeine Tendenz nach einer Verminderung der Oberfläche nachzuweisen, welche aus den vorstehenden Gleichungen sich ergibt ¹⁾.

¹⁾ Es ist wahrscheinlich, dass eine derartige Tendenz eine wichtige Rolle bei einigen Erscheinungen spielt, welche beim Zusammenfrieren von Eisstücken beobachtet worden sind. (Vgl. besonders Prof. Faradays „Note on Regelation“, Proc. Roy. Soc. X, 440 oder Phil. Mag (4) XXI, 146.) Obwohl es sich hier um einen krystallinen Körper handelt, und die eintretenden Wirkungen zweifellos bis zu einem gewissen Grade durch die Richtung der Krystallachsen beeinflusst wird, so können wir doch annehmen, da die Erscheinung sich nicht als von der Richtung der Eisstücke abhängig gezeigt hat, dass die Erscheinungen ihrem allgemeinen Charakter nach von denen nicht verschieden sind, die mit einem isotropen Körper eintreten würden. Wir können mit anderen Worten zum Zweck einer allgemeinen Erläuterung der Erscheinungen die Unterschiede in den Werthen von σ_{1W} (die Suffixe bezeichnen, dass der Ausdruck sich auf die Grenzfläche zwischen Eis und Wasser bezieht) für verschiedene Stellung zu den Krystallachsen vernachlässigen, und ebenso den Einfluss der Unstetigkeitsfläche bezüglich der krystallinen Structur, welche sich beim Zusammenfrieren von zwei Eismassen mit nicht übereinstimmend gerichteten Krystallachsen ausbilden muss. Thatsächlich muss diese Fläche — oder die Nothwendigkeit, dass beim Zusammenfrieren der Stücke eine solche Fläche sich bildet, — einen Einfluss ausüben, welcher sich der Vereinigung widersetzt und durch eine Grösse σ_{11} gemessen wird, welche nach denselben Grundsätzen für diese Fläche bestimmt wird, als wenn eine der beiden angrenzenden Massen flüssig wäre, und welche sich mit der Orientirung der beiden Systeme der Krystallachsen zu einander und zu der Fläche ändert. Unter den Versuchsumständen indessen hat dieser Einfluss wahrscheinlich eine ziemlich constante Beschaffenheit, da wir die Möglichkeit vernachlässigen können, dass beide Achsensysteme genau dieselbe Richtung haben, und er ist offenbar nicht ausreichend, um die allgemeine Beschaffenheit des Ergebnisses zu ändern. Um die Tendenz zweier Eisstücke zum Zusammenfrieren vollständig zu überwinden, wenn sie im Wasser mit gekrümmten Flächen zusammentreffen, würde nothwendig sein, dass $\sigma_{11} \geq 2\sigma_{1W}$, ausgenommen wenn der Fall durch passive Widerstände gegen Aenderungen oder durch die Ungleichheit der Werthe von σ_{11} und σ_{1W} für verschiedene Richtungen der Krystallachsen abgeändert wird.

Wir wenden dasselbe Verfahren auf den Fall an, dass der feste Körper ein Krystall ist. Die Fläche zwischen dem festen und flüssigen Körper wird nunmehr aus ebenen Theilen bestehen, deren Richtung als unveränderlich angesehen werden kann [490]. Wächst der Krystall an einer Seite um die Entfernung δN ohne eine andere Aenderung, so wird die Zunahme der Energie in der Nähe der Fläche betragen

$$(\varepsilon_v' - \varepsilon_v'') s \delta N + \Sigma' (\varepsilon_{s(1)'} l' \operatorname{cosec} \omega' - \varepsilon_{s(1)} l' \cot \omega') \delta N,$$

wo ε_v' und ε_v'' die Volumdichten der Energie im Krystall, resp. in der Flüssigkeit, s die Grösse der Fläche, an welcher der Krystall wächst, $\varepsilon_{s(1)}$ die Flächendichte der Energie an dieser Fläche, $\varepsilon_{s(1)'}$ die Flächendichte der Energie an einer angrenzenden Fläche, ω' den äusseren Winkel dieser beiden Flächen, l' ihre gemeinsame Kante und Σ' eine Summation über alle angrenzenden Seiten bedeutet. Die Zunahme der Entropie und der Mengen der verschiedenen Bestandtheile werden durch ähnliche Formeln dargestellt werden, und leiten wir, wie auf S. 372 die durch das Wachstum des Krystalls ohne Aenderung der Gesamtentropie oder des Gesamtvolums bedingte Energiezunahme ab, und setzen diesen Ausdruck gleich Null, so erhalten wir die Gleichgewichtsbedingung

$$(\varepsilon_v' - t_{1v}' - \mu_1'' \gamma_1' + p'') s \delta N + \Sigma' (\sigma' l' \operatorname{cosec} \omega' - \sigma l' \cot \omega') \delta N = 0, \quad (664)$$

wo σ und σ' sich auf dieselben Flächen beziehen, wie $\varepsilon_{s(1)}$ und $\varepsilon_{s(1)'}$ in der vorhergehenden Formel. Dies ergibt

$$\mu_1'' = \frac{\varepsilon_v' - t_{1v}' + p''}{\gamma_1'} + \frac{\Sigma' (\sigma' l' \operatorname{cosec} \omega' - \sigma l' \cot \omega')}{s \gamma_1'}. \quad (665)$$

Es ist zu bemerken, dass der zweite Bruch dieses Ausdruckes vernachlässigt werden kann, wenn die betrachtete Fläche nicht klein oder schmal ist, wonach sich für μ_1'' derselbe Werth ergibt, wie in Gleichung (387) oder in Gleichung (661) für eine ebene Fläche.

Da für jede andere Krystallfläche eine ähnliche Gleichung gelten muss, deren Gleichgewicht durch das Angrenzen eines fremden Körpers nicht gestört wird, so ist die Gleichgewichtsbedingung für die Krystallform (abgesehen von dem Einfluss der Schwere), dass der Ausdruck

$$\frac{\Sigma' (\sigma' l' \operatorname{cosec} \omega' - \sigma l' \cot \omega')}{s} \quad (666)$$

denselben Werth für jede Krystallfläche haben muss. (Unter dem

Es ist zu bemerken, dass diese Ansicht von der Erscheinung in Einklang mit Prof. Faradays Meinung ist. Was die Vereinigung von Eisstücken als mittelbare Folge des Druckes anlangt, vergleiche Proc. Roy. Soc. XI, 198 oder Phil. Mag. (4) XXIII, 407.

Werth dieses Ausdruckes für eine Krystallfläche ist der Werth verstanden, wenn σ und s durch diese Fläche, und die anderen Grössen durch diese und die angrenzenden Flächen der Reihe nach bestimmt wird.) Durch Aenderungen in der Grösse des Krystalls, während seine Verhältnisse dieselben bleiben, wird dieser Ausdruck nicht geändert. Jedoch werden sich die Tendenzen ähnlicher Krystalle zur Erlangung der durch diese Bedingung verlangten Form, gemessen durch die Ungleichheiten in der Zusammensetzung oder der Temperatur der [491] umgebenden Flüssigkeit, welche ihnen das Gleichgewicht halten, umgekehrt wie die linearen Dimensionen des Krystalls verhalten, wie aus der vorhergehenden Gleichung ersichtlich ist.

Bezeichnen wir das Volum des Krystalls mit v , die Summe aller Produkte aus den Flächengrössen mit den entsprechenden Werthen von σ mit $\Sigma(\sigma s)$ so kann der Zähler und Nenner des Bruches (666) multipliziert mit δN , durch $\delta \Sigma(\sigma s)$ und δv dargestellt werden. Der Werth des Bruches ist somit gleich dem des Differentialcoefficienten.

$$\frac{d\Sigma(\sigma s)}{dv}$$

bestimmt durch die Parallelverschiebung einer Fläche, während die anderen unverändert bleiben. Die Gleichgewichtsbedingung für die Form des Krystalls ist (abgesehen vom Einfluss der Schwere), dass der Werth des Differentialcoefficienten von der besonderen Fläche unabhängig sein muss, welche sich verschiebt. Für ein constantes Volum des Krystalls hat $\Sigma(\sigma s)$ daher einen Minimalwerth, wenn die Gleichgewichtsbedingung erfüllt ist, wie auch auf direkterem Wege leicht bewiesen werden kann.

Befinden sich auf der Oberfläche des Krystalls keine fremden Stoffe und ist die umgebende Flüssigkeit unbegrenzt ausgedehnt, so stellt die Grösse $\Sigma(\sigma s)$ die zur Bildung der Krystalloberfläche erforderliche Arbeit dar, und der Coefficient von $s \delta N$ in (664) stellt mit umgekehrtem Zeichen die Arbeit dar, welche bei der Bildung der Volumeneinheit des Krystalls ohne Berücksichtigung der Flächen gewonnen wird. Wir können die zur Bildung des Krystalls erforderliche Arbeit mit

$$W_s - W_v$$

bezeichnen, wo W_s die zur Bildung der Fläche verbrauchte [d. h. $\Sigma(\sigma s)$] und W_v die bei der Bildung der Masse selbst gewonnene Arbeit darstellt. Darnach kann Gleichung (664) geschrieben werden

$$-\delta W_v + \Sigma(\sigma \delta s) = 0. \quad (667)$$

Nun gilt (664) offenbar beständig, wenn der Krystall an Grösse abnimmt, indem er der Gestalt und Beschaffenheit nach sich selbst

dauernd ähnlich bleibt, wenn man voraussetzt, dass die Werthe von σ in allen Flächen in demselben Verhältniss abnehmen, wie die linearen Dimensionen des Krystalls. Die Variation von W würde dann durch die Beziehung

$$dW_s = d\Sigma(\sigma s) = \frac{2}{3} \Sigma(\sigma ds)$$

bestimmt werden, und die von W_v durch (667). Hieraus folgt

$$dW_s = \frac{2}{3} dW_v$$

[492] und da W_s und W_v gleichzeitig Null werden

$$W_s = \frac{2}{3} W_v,$$

$$W_s - W_v = \frac{1}{3} W_s = \frac{1}{3} W_v, \quad (668)$$

— dieselbe Beziehung, welche wir vorher für eine kugelförmige Masse in einer anderen Flüssigkeit sowie in anderen Fällen für gültig gefunden haben. (Vgl. S. 302, 306, 345.)

Das Gleichgewicht des Krystalls ist in Bezug auf seine Grösse unstabil, wenn die umgebende Flüssigkeit unbegrenzt ist, es kann aber durch Beschränkung der Flüssigkeitsmenge stabil gemacht werden.

Um den Einfluss der Schwere zu berücksichtigen, müssen wir den μ_1'' und γ'' in (665) ihre mittleren Werthe in Bezug auf die betrachtete Fläche geben. Diese fallen (wenn die Flüssigkeit sich im inneren Gleichgewicht befindet) mit den Werthen im Schwerpunkt jeder Fläche zusammen. Die Werthe von γ_1' , ε_v' , η_v' können als constant in Bezug auf den Einfluss der Schwere angesehen werden. Da nun nach (612) und (617)

$$dp'' = -g \gamma'' dz,$$

und

$$d\mu_1'' = -g dz,$$

so haben wir

$$d(\gamma_1' \mu_1'' - p'') = g (\gamma'' - \gamma_1') dz.$$

Vergleichen wir dies mit (664) so sehen wir, dass, je nachdem der Krystall leichter oder schwerer ist, als die Flüssigkeit, die oberen oder unteren Flächen desselben (unter sonst gleichen Verhältnissen) eine grössere Tendenz zu wachsen haben werden. Sind die Dichten beider Massen gleich, so kann der Einfluss der Schwere auf die Gestalt des Krystalls vernachlässigt werden.

Im vorangehenden Paragraphen ist vorausgesetzt worden, dass die Flüssigkeit sich in einem Zustande inneren Gleichgewichts befindet. Nehmen wir an, dass die Temperatur und die Zusammensetzung der Flüssigkeit gleichförmig ist, so wird die Bedingung, unter welcher der Einfluss der Schwere verschwindet, sein

$$\frac{d(\gamma_1' \mu_1'' - p'')}{dz} = 0,$$

wenn der Werth des Differentialcoefficienten der Voraussetzung gemäss bestimmt ist. Diese Bedingung geht über in

$$\left(\frac{d\mu_1}{dp}\right)''_{t, m} = \frac{1}{\gamma_1'} \quad 1)$$

welche nach Gleichung (92) äquivalent ist

$$\left(\frac{dv}{dm_1}\right)''_{t, p, m} = \frac{1}{\gamma_1'} \quad (669)$$

[493] Die Tendenz eines Krystalls, zu wachsen, wird in den oberen oder unteren Theilen der Flüssigkeit grösser sein, je nachdem das Wachsen des Krystalls Ausdehnung oder Zusammenziehung bedingt.

Weiter können wir annehmen, dass die Zusammensetzung der Masse und ihre Entropie für die Masseneinheit gleichförmig ist. Dann ändert sich die Temperatur mit dem Druck, das heisst mit z . Auch können wir annehmen, dass die Temperatur der verschiedenen Krystalle oder verschiedenen Theile desselben Krystalls durch die der Flüssigkeit bestimmt ist, welche mit diesen in Berührung steht. Diese Bedingungen entsprechen einem Zustande, welcher möglicherweise verwirklicht ist, wenn die Flüssigkeit langsam umgerührt wird. Wegen der Temperaturunterschiede können wir nicht ε'_v und γ'_v in (664) als constant ansehen, wohl aber können wir ihre Aenderungen als der Beziehung $d\varepsilon'_v = dt\gamma'_v$ unterworfen ansehen. Setzen wir daher $\gamma'_v = 0$ für die mittlere Temperatur der Flüssigkeit (wodurch keine thatsächliche Einbusse der Allgemeinheit bedingt wird), so können wir $\varepsilon'_v - t\gamma'_v$ als constant behandeln. Alsdann haben wir für die Bedingung, dass der Einfluss der Schwere Null sein soll

$$\frac{d(\gamma_1' \mu_1'' - p'')}{dz} = 0,$$

was im gegenwärtigen Falle bedeutet, dass

$$\left(\frac{d\mu_1}{dp}\right)''_{\eta, m} = \frac{1}{\gamma_1'},$$

oder nach (90)

$$\left(\frac{dv}{dm_1}\right)''_{\eta, p, m} = \frac{1}{\gamma_1'} \quad (670)$$

Da die Entropie des Krystalls gleich Null ist, so drückt diese Gleichung aus, dass die Auflösung eines kleinen Krystalls in einer grossen Menge der Flüssigkeit weder Ausdehnung noch Zusammenziehung hervorruft, wenn der Druck constant erhalten und keine Wärme zu- oder abgeführt wird.

1) Das Suffix m bedeutet alle Grössen $m_1, m_2, \text{etc.}$, mit Ausnahme des m , welches im Differentialcoefficienten vorkommt.

Die Art, wie Krystalle wirklich wachsen oder sich lösen, ist oft hauptsächlich durch andere Phasenunterschiede in der umgebenden Flüssigkeit bedingt, als die im vorangehenden Paragraphen behandelten. Dies ist insbesondere der Fall, wenn der Krystall schnell wächst oder sich löst. Ist die grosse Menge der Flüssigkeit erheblich übersättigt, so hält die Wirkung des Krystalls den unmittelbar angrenzenden Theil der Flüssigkeit näher an dem Zustande genauer Sättigung. Die entferntesten Theile des Krystalls werden somit der Wirkung der übersättigten Flüssigkeit am meisten ausgesetzt sein und am schnellsten wachsen. Eben dieselben Theile des Krystalls werden in einer Flüssigkeit, die erheblich untersättigt ist, am schnellsten sich lösen¹⁾.

[494] Aber selbst wenn eine Flüssigkeit nur soviel übersättigt ist, als überhaupt zum Wachsthum eines Krystalls gehört, ist nicht zu erwarten, dass die Gestalt, in welcher $\Sigma(\sigma)$ ein Minimum hat (oder eine solche Modification dieser Form, wie sie durch den Einfluss der Schwere oder des Trägers des Krystalls bedingt ist) stets das letzte Ergebniss sei. Denn wir können nicht annehmen, dass ein Körper vom inneren Bau und der äusseren Gestalt eines Krystalls durch einen völlig stetigen Vorgang, oder einen, der in demselben Sinne wie Verflüssigung und Verdampfung zwischen Flüssigkeit und Gas oder der entsprechende Vorgang zwischen einem amorphen festen Körper und einer Flüssigkeit stetig ist, wächst oder sich löst. Der Vorgang ist eher als ein periodischer anzusehen und die Formel (664) kann den wahren Werth der angegebenen Grössen nicht angemessen darstellen, wenn nicht δN gleich der Entfernung zwischen zwei successiven Molecularschichten oder gleich einem Vielfachen dieser Grösse ist. Da dieselbe kaum als unendlich klein behandelt werden kann, so können wir mit Sicherheit nur schliessen, dass messbare Aenderungen, für welche der Ausdruck (664) einen positiven Werth hat, nicht stattfinden können²⁾.

¹⁾ Vgl. O. Lehmann „Ueber das Wachsthum der Krystalle“, Ztschr. f. Kryst. u. Min. I, 453 oder den Auszug in Wied. Beibl. II, S. 1.

²⁾ Dass die genaue Erfüllung bestimmter Beziehungen nothwendig ist, damit zwischen einer Flüssigkeit und ihrem Dampf bezüglich der Verdampfung Gleichgewicht besteht, wurde (vgl. Clausius „Ueber die Art der Bewegung, welche wir Wärme nennen“, Pogg. Ann. C. 353, oder Abh. über die mech. Wärmetheorie XIV) durch die Annahme erklärt, dass ununterbrochen ein Uebergang einzelner Molekeln zwischen beiden Massen stattfindet, so dass der geringste Umstand für den Uebergang der Materie in einer der Richtungen ein Uebergewicht bedingen kann. Eine gleiche Annahme kann, wenigstens in vielen Fällen, für das Gleichgewicht zwischen amorphen festen Körpern und Flüssigkeiten gemacht werden. Auch in dem Falle des Gleich-

[495] Wir betrachten nun die spezielle Gleichgewichtsbedingung für eine Linie, an welcher drei verschiedene Massen zusammentreffen, wenn eine Masse oder mehrere fest sind. Wenden wir das Verfahren auf S. 371 auf ein Gebilde mit einer solchen Linie an, so ist einleuchtend, dass wir in dem (660) entsprechenden Ausdruck neben dem auf die Flächen bezüglichen Integral ein Glied von der Gestalt

$$\int \Sigma(\sigma \delta T) Dl$$

erhalten werden, welches wie das analoge Glied in (611) aufzufassen ist, ausgenommen insofern die Definition von σ bei der Einbeziehung fester

gewichts zwischen Krystallen und Flüssigkeiten mag ein Uebergang von einzelnen Molekeln zwischen beiden Massen angenommen werden, welcher unmerkliche Schwankungen in der Masse des festen Körpers hervorruft. Bedingen diese Schwankungen die gelegentliche Ablagerung oder Entfernung einer vollständigen Schicht von Molekeln, so würde die geringste Ursache ausreichen, um die Wahrscheinlichkeit der einen Art der Aenderung über die entgegengesetzten vorwiegen zu lassen, und für das Gleichgewicht wäre erforderlich, dass die oben abgeleiteten theoretischen Bedingungen genau erfüllt sind. Jedoch erscheint diese Annahme, ausser für sehr kleine Flächen, ganz unwahrscheinlich.

Die folgende Anschauung vom Molekularzustand eines Krystalls, der sich bezüglich des Wachsens oder Abnehmens im Gleichgewicht befindet, erscheint angemessen. Da die Molekeln an den Ecken und Kanten eines vollkommenen Krystalls weniger fest in ihrer Stellung gehalten werden, als die in der Mitte einer Fläche, so können wir annehmen, dass, wenn die Bedingung theoretischen Gleichgewichts (665) erfüllt ist, einige der äussersten Molekularschichten auf jeder Krystallfläche nach den Kanten zu unvollständig sind. Die Grenzen dieser unvollständigen Schichten schwanken wahrscheinlich in dem Masse, wie einzelne Molekeln sich an den Krystall anlagern oder sich von ihm loslösen, jedoch nicht so, dass eine Schicht von einer Fläche messbarer Grösse völlig entfernt wird, um wieder einfach durch die Unregelmässigkeiten der Bewegungen der Einzelmolekeln hergestellt zu werden. Einzelne Molekeln oder kleine Gruppen von solchen mögen sich allerdings auf den Flächen ablagern, sie werden aber schnell entfernt werden, und werden aus den Mitten der Seiten Molekeln abgestossen, so werden diese Lücken baldigst ausgefüllt, auch wird die Häufigkeit solcher Vorgänge nicht so gross sein, dass die allgemeine Glätte der Fläche gestört wird, ausgenommen an den Kanten, wo die Flächen etwas abfallen, wie vorher beschrieben wurde. Nun ist ein fortgesetztes Wachsthum einer Krystallfläche unmöglich, wenn nicht neue Schichten gebildet werden können. Dies erfordert einen Werth von μ_1'' , welcher den durch Gleichung (665) gegebenen um eine endliche Grösse übertreffen mag. Da die Schwierigkeit der Bildung einer neuen Schicht bei ihrer Anlage, oder nahe dabei, vorhanden ist, so kann der erforderliche Werth von μ_1'' unabhängig von der Grösse der Fläche sein, wenn diese nicht sehr klein ist. Der zum Wachsen des Krystalls erforderliche Werth von μ_1'' wird indessen für die verschiedenen Arten der Flächen verschieden sein, und wahrscheinlich am grössten für die Fläche mit dem kleinsten σ .

In Summa ist es nicht unwahrscheinlich, dass die Gestalt sehr kleiner, im Gleichgewicht mit der Lösung bestehender Krystalle wesentlich durch die Gleichung (665) bestimmt ist (d. h. durch die Bedingung, dass $\Sigma(\sigma s)$ für das Volum des Kry-

Massen abgeändert worden ist. Damit dieses Glied keine negativen Werthe annimmt, ist nothwendig, [496] dass an jedem Punkt der Linie

$$\Sigma(\sigma \delta T) \geq 0 \quad (671)$$

für jede mögliche Lagenänderung der Linie ist. Als mögliche sind solche Lagenänderungen anzusehen, welche durch die Festigkeit der Massen nicht verhindert werden, wenn das Innere jeder festen Masse als unbeweglich angesehen wird. An der Grenzfläche zwischen festen und flüssigen Massen werden Vorgänge des Festwerdens und Sichauflörens in einigen Fällen möglich sein, und unmöglich in anderen.

Der einfachste Fall ist der, dass zwei Massen flüssig sind und die dritte fest und unlöslich. Wir bezeichnen den festen Körper mit S , die Flüssigkeiten mit A und B und die von diesen Flüssigkeiten erfüllten räumlichen Winkel mit α und β . Ist die Oberfläche des festen Körpers an der Stelle, wo sich die beiden Flüssigkeiten treffen, stetig, so geht die Gleichgewichtsbedingung über in

$$\sigma_{AB} \cos \alpha = \sigma_{BS} - \sigma_{AS}. \quad (672)$$

Treffen sich beide Flüssigkeiten an einer Kante des festen Körpers, so ist die Gleichgewichtsbedingung

stalls ein Minimum sein soll, abgesehen von Aenderungen, die durch die Schwere oder durch fremde Körper bedingt werden), aber in dem Masse als sie grösser werden (in einer Lösung, die nur soweit übersättigt ist, um das Wachsen überhaupt zu ermöglichen), wird die Ablagerung neuen Stoffes auf den verschiedenen Flächen mehr durch die Art (Orientirung) der Flächen, als durch ihre Grösse und ihre Beziehung zu den umgebenden Flächen bestimmt werden. Ein grosser, auf diese Weise gebildeter Krystall wird daher endgültig von solchen Flächen allein begrenzt sein, auf welchen die Ablagerung neuen Stoffes am langsamsten stattfindet, mit kleinen, vielleicht unmerklichen Abstumpfung. Wenn eine Art von Flächen, welche diese Bedingung erfüllt, keine geschlossene Fläche bilden kann, so wird der Krystall von zwei oder drei dieser Bedingung entsprechenden Arten von Flächen begrenzt sein. Die auf diese Weise bestimmten Flächenarten, werden im Allgemeinen wahrscheinlich die sein, für welche σ den kleinsten Werth hat. Die relative Entwicklung der verschiedenen Flächenarten aber wird nicht $\Sigma(\sigma \delta)$ zu einem Minimum machen, selbst wenn man von der Wirkung der Schwere absieht, sondern das Wachsthum des Krystalls wird schliesslich auf Flächen von einer Art beschränkt sein.

Es scheint nicht, dass irgend ein Theil der Operation der Entfernung einer Molekularschicht eine besondere Schwierigkeit darbietet, welche so ausgeprägt ist, wie die bei der Anlage einer neuen Schicht; immerhin müssen die Werthe von μ_1 , welche eben die verschiedenen Stufen dieses Vorganges ermöglichen, etwas verschieden sein, und daher muss zu einer fortdauernden Auflösung des Krystalls der Werth von μ_1 (um eine endliche Grösse) kleiner sein, als ihn die Gleichung (665) giebt. Es ist wahrscheinlich, dass dies besonders für diejenigen Seiten gilt; für welche σ die kleinsten Werthe hat. Die Wirkung einer (wenn auch so langsam als möglich bewirkten) Auflösung des Krystalls ist daher die Erzeugung einer Gestalt, welche von der des theoretischen Gleichgewichts wahrscheinlich im entgegengesetzten Sinne abweicht, wie die eines wachsenden Krystalls.

$$\text{und } \left. \begin{array}{l} \sigma_{AB} \cos \alpha \leq \sigma_{BS} - \sigma_{AS}, \\ \sigma_{AB} \cos \beta \leq \sigma_{AS} - \sigma_{BS}; \end{array} \right\} \quad (673)$$

welche in die vorige übergeht, von $\alpha + \beta = \pi$. Da die Verschiebung der Linie durch rein mechanische Vorgänge bewirkt werden kann, so ist sie einer befriedigenderen experimentalen Prüfung fähig, als die auf Lösung und Festwerden bezüglichen Bedingungen. Doch ist der Reibungswiderstand gegen eine Lagenänderung dieser Linie ausserordentlich viel grösser, als im Falle dreier Flüssigkeiten, da die relativen Verschiebungen angrenzender Theile der Stoffe ausserordentlich viel grösser sind. Dazu kommt, dass fremde, dem festen Körper anhängende Stoffe nicht leicht fortgeschoben und auch nicht durch Dehnungen und Schrumpfungen der Flächen wie im Falle der flüssigen Massen vertheilt werden können. Daher ist die Vertheilung solcher Massen in einem höheren Grade zufällig, als im Falle flüssiger Massen (wo ein einziger fremder Stoff in einer Unstetigkeitsfläche regelmässig vertheilt ist, und eine grössere Anzahl wenigstens so vertheilt ist, dass die Spannungen der Flächen gleichförmig werden) und die Gegenwart dieser Stoffe wird daher die Gleichgewichtsbedingungen in unregelmässiger Weise ändern.

Ist eine oder mehrere der drei Unstetigkeitsflächen, die sich in einer Linie schneiden, eine Grenze zwischen einer Flüssigkeit und einem amorphen Körper, welcher in jener löslich ist, so kann eine solche Fläche als beweglich angesehen werden, und die in (671) enthaltenen besonderen Bedingungen werden entsprechend abgeändert. Ist der lösliche Körper ein Krystall, so wird der Fall zweckmässig nach dem Verfahren auf S. 376 zu behandeln sein. Die auf die Linie bezügliche Gleichgewichtsbedingung [497] wird in diesem Falle nicht völlig von den auf die angrenzenden Flächen bezüglichen zu trennen sein, da eine Verlegung der Linie eine Verlegung der ganzen Krystallfläche bedingt, welche in dieser Linie endet. Der Ausdruck für die gesammte Energiezunahme des Gebildes für innere Aenderungen ohne Aenderung der gesammten Entropie oder des Volums wird aber aus zwei Theilen bestehen, von denen einer sich auf die Eigenschaften der Massen des Gebildes bezieht und der andere in der Gestalt von

$$\delta \Sigma (\sigma s)$$

ausgedrückt werden kann, wobei die Summirung sich auf alle Unstetigkeitsflächen bezieht. Dies lässt dieselbe Tendenz zu Aenderungen, durch welche der Werth von $\Sigma(\sigma s)$ vermindert wird, erkennen, wie in anderen Fällen ¹⁾.

¹⁾ Das Zusammenfrieren von Wolle und Eis mag hier erwähnt werden. Die Thatsache, dass eine Wollfaser in Berührung mit einem Eisblock unter Wasser sich

Allgemeine Beziehungen. Für einen constanten Zwangsstand der Oberfläche des festen Körpers können wir schreiben

$$d\varepsilon_s(1) = t d\mu_{s(1)} + \mu_2 d\mu_{2(1)} + \mu_3 d\mu_{3(1)} + \text{etc.}, \quad (67)$$

da diese Beziehung in der Definition der auftretenden Grössen erhalten ist. Hieraus und aus (659) erhalten wir

$$d\sigma = -\nu_{s(1)} dt - \Gamma_{2(1)} d\mu_2 - \Gamma_{3(1)} d\mu_3 - \text{etc.}, \quad (67)$$

welche Gleichung, genau gesprochen, derselben Einschränkung unterworfen ist: dass der Zwangszustand der Oberfläche des festen Körpers derselbe bleibt. Jedoch kann in den meisten Fällen diese Einschränkung vernachlässigt werden. (Bezeichnet die Grösse σ die wahre Oberflächenspannung, wie im Falle einer Fläche zwischen Flüssigkeiten, so fällt die Einschränkung als unnöthig fort.)

Andere Methode und Bezeichnung. Wir haben bisher angenommen, dass wir es mit einer nicht homogenen, materiellen Haut, zwischen zwei homogenen (oder nahezu homogenen) Massen zu thun haben, und dass die Natur und der Zustand dieser Haut in allen Beziehungen durch die [498] Natur und den Zustand dieser Massen nebst den Mengen der fremden Stoffe, die in der Haut zugegen sein mögen, bestimmt wird. (Vgl. S. 369.) Die Probleme des Festwerdens und der Auflösung scheinen nur unter dieser Voraussetzung eine befriedigende Behandlung zugänglich zu sein, und dieselbe erscheint allgemein zulässig für die durch solche Vorgänge erzeugten Flächen zu sein. Bei der Betrachtung des Gleichgewichts von Flüssigkeiten an unveränderlichen festen Körpern aber ist eine derartige Einschränkung weder nothwendig, noch bequem.

Die nachstehende Methode der Behandlung des Gegenstandes wird sich einfacher und gleichzeitig allgemeiner erweisen.

Wir nehmen die Oberflächendichte der Energie gleich dem Ueberschuss der Energie in der Nähe der Fläche über die, welche

an demselben befestigt, scheint völlig analog der Thatsache, dass an einem festen Körper, der mit einer Wasseroberfläche eben zur Berührung gelangt, sich das Wasser im Allgemeinen um den Berührungspunkt erhebt, so dass es den festen Körper über eine Fläche von einiger Ausdehnung berührt. Die Bedingung der letzteren Erscheinung ist

$$\sigma_{sA} + \sigma_{wA} > \sigma_{sw},$$

wo die Suffixe s, A, w sich auf den festen Körper, Luft und Wasser beziehen. In gleicher Weise ist die Bedingung des Frierens von Eis an Wolle, wenn wir die äolotropischen Eigenschaften des Eises vernachlässigen

$$\sigma_{sW} + \sigma_{1W} > \sigma_{sI}$$

wo die Suffixe s, W und 1 sich auf Wolle, Wasser und Eis beziehen. Vgl. Proc. Roy. Soc. X, 447 oder Phil. Mag. (4) XXI, 151.

dem festen Körper (bei derselben Temperatur und demselben Zwangszustande), wenn derselbe vom leeren Raume an Stelle der Flüssigkeit begrenzt wäre und der Flüssigkeit angehörte, wenn diese sich mit derselben Volumdichte der Energie genau bis zum festen Körper erstreckte, oder, falls einmal die Fläche hierdurch nicht genügend definiert ist, bis zu einer in irgend einer bestimmten Weise auf die äusseren Theile des festen Körpers bezogenen Fläche. Wir bezeichnen die so definierte Oberflächenenergie mit (ϵ_s) . Es sei eine Oberflächendichte der Entropie auf ganz gleiche Weise bestimmt, die mit (η_s) bezeichnet werde. Ferner seien in gleicher Weise die Oberflächendichten für alle Bestandtheile der Flüssigkeit und alle fremden Stoffe, welche sich in der Oberfläche befinden mögen, bestimmt und mit (Γ_2) , (Γ_3) etc. bezeichnet. Diese Oberflächendichten der flüssigen Bestandtheile beziehen sich ausschliesslich auf flüssige und bewegliche Substanz. Alle Substanz, welche unbeweglich am festen Körper befestigt ist, soll als ein Theil desselben angesehen werden. Weiter sei ζ durch die Gleichung definiert

$$\zeta = (\epsilon_s) - t(\eta_s) - \mu_2(\Gamma_2) - \mu_3(\Gamma_3) - \text{etc.} \quad (676)$$

Diese Grössen genügen den nachstehenden allgemeinen Beziehungen

$$d(\epsilon_s) = t d(\eta_s) + \mu_2 d(\Gamma_2) + \mu_3 d(\Gamma_3) + \text{etc.}, \quad (677)$$

$$d\zeta = -(\nu_s) dt - (\Gamma_2) d\mu_2 - (\Gamma_3) d\mu_3 - \text{etc.} \quad (678)$$

Genau gesprochen sind diese Beziehungen derselben Einschränkung unterworfen, wie (674) und (675), Diese Einschränkung kann aber im Allgemeinen vernachlässigt werden. In der That werden die Werthe von ζ , (ϵ_s) etc. im Allgemeinen viel weniger durch den Zwangszustand der Oberfläche des festen Körpers beeinflusst werden, als die von σ , $\epsilon_{s(1)}$ etc.

Die Grösse ζ drückt offenbar die Tendenz zur Zusammenziehung in dem Theil der Flüssigkeitsfläche aus, welcher mit dem festen Körper in Berührung ist. Sie kann die Oberflächenspannung der Flüssigkeit gegen den festen Körper genannt werden. Ihr Werth kann positiv oder negativ sein.

[499] Es ist zu bemerken, dass für dieselbe feste Oberfläche und dieselbe Temperatur aber für verschiedene Flüssigkeiten die Werthe von σ (in allen Fällen, auf welche die Definition dieser Grösse anwendbar ist) von denen von ζ um eine Constante, nämlich den Werth von σ für die feste Oberfläche im leeren Raume verschieden sind.

Als Gleichgewichtsbedingung für zwei verschiedene Flüssigkeiten, die sich an der Oberfläche des festen Körpers in einer Linie berühren, erhalten wir leicht

$$\sigma_{AB} \cos \alpha = s_{BS} - s_{AS} \quad (679)$$

wo die Suffixe etc. wie in (672) gebraucht sind, und die Bedingung derselben Abänderung für den Fall unterworfen ist, dass die Flüssigkeiten sich an einer Kante des festen Körpers treffen.

Ebenso muss als eine Bedingung theoretischen Gleichgewichts an der betrachteten Linie (die wie (679) wegen passiver Bewegungswiderstände einer Einschränkung unterworfen ist), angesehen werden, dass, wenn fremde Stoffe an den Flächen A-S und B-S vorhanden sind, die Potentiale dieser Stoffe denselben Werth an beiden Seiten der Linie haben müssen; oder, wenn ein solcher Stoff nur auf einer Seite der Linie vorkommt, dass das Potential dieses Stoffes nicht einen kleinern Werth auf der anderen Seite haben darf; und dass die Potentiale der Bestandtheile der Masse A beispielsweise dieselben Werthe in der Fläche B-C haben müssen, wie in der Masse A, oder, wenn sie nicht wirkliche Bestandtheile der Fläche B-C sind, keinen kleineren Werth, als in A. Daher können wir den Unterschied der Oberflächenspannungen zweier Flüssigkeiten in Berührung mit demselben festen Körper nicht bestimmen, wenn diese Bedingungen, sowie diejenigen, welche die Vermischung der flüssigen Massen hindern, nicht erfüllt sind.

Die Untersuchungen auf S. 324—330 über die Gleichgewichtsbedingungen eines flüssigen Gebildes unter dem Einfluss der Schwere können leicht auf den Fall ausgedehnt werden, dass das Gebilde von festen Körpern begrenzt ist, oder solche einschliesst, wenn diese als starr und unlöslich angesehen werden können. Die allgemeine Bedingung des mechanischen Gleichgewichts wird die Gestalt haben

$$-f p \delta Dv + fg \gamma \delta z Dv + f \sigma \delta Ds + fg F \delta z Ds \\ + fg \delta z Dm + f_s \delta Ds + fg(F) \delta z Ds = 0, \quad (680)$$

wo die vier ersten Integrale sich auf die flüssigen Massen und deren Trennungsfächen beziehen und dieselbe Bedeutung haben, wie in Gleichung (606), während das fünfte Integral sich auf bewegliche feste Massen und das sechste und siebente auf die Trennungsfächen zwischen festen und flüssigen Massen bezieht, indem (F) die Summe der Grössen (F_2), (F_3) etc. darstellt. Es muss bemerkt werden, dass an der Fläche, wo eine Flüssigkeit und ein fester Körper zusammentreffen [500] dz und δz , welche die Lagenänderung des festen, resp. des flüssigen Körpers darstellt, verschiedene Werthe haben können, dass aber die zur Trennungsfäche normalen Componenten dieser Lagenänderungen gleich sein müssen.

Aus dieser Gleichung können wir neben anderen besonderen Gleichgewichtsbedingungen die folgende ableiten:

$$ds = g(I) dz, \quad (681)$$

(vgl. 614), welche das Gesetz der Vertheilung einer dünnen Flüssigkeitshaut auf der Oberfläche des festen Körpers ausspricht, wenn passive Widerstände gegen ihre Bewegungen nicht vorhanden sind.

Durch die Anwendung der Gleichung (680) auf eine senkrechte cylindrische Röhre, welche zwei verschiedene Flüssigkeiten enthält, können wir leicht den wohlbekanntten Satz erhalten, dass das Produkt des Umfanges der inneren Fläche mit dem Unterschiede $\zeta' - \zeta''$ der Oberflächenspannungen der oberen und der unteren Flüssigkeit in Berührung mit der Röhre gleich dem Ueberschuss des Gewichtes der Substanz in der Röhre über die Menge ist, welche vorhanden sein würde, wenn sich die Grenze der beiden Flüssigkeiten in der horizontalen Ebene befände, wo ihre Drucke gleich sind. Bei diesem Satze können wir das Gewicht einer der Röhre anhängenden Flüssigkeitshaut entweder einschliessen oder ausschliessen. Gewöhnlich wird der Satz auf die Säule der Flüssigkeit in Masse zwischen der Horizontalebene, in welcher $p' = p''$ ist, und der wirklichen Grenze zwischen beiden Flüssigkeiten angewendet. Die Oberflächenspannungen ζ' und ζ'' sind alsdann in der Nähe dieser Säule zu messen. Jedoch können wir auch das Gewicht der im Inneren der Röhre anhaftenden Flüssigkeitshaut einbeziehen. So ist beispielsweise im Falle des Gleichgewichts zwischen Wasser und Wasserdampf das Gewicht aller Wassersubstanz oberhalb der Ebene $p' = p''$ vermindert um das des Wasserdampfes, welcher denselben Raum anfüllen würde, gleich dem Umfang multipliziert mit dem Unterschiede der Werthe von ζ am Gipfel der Röhre und in der Ebene $p' = p''$. Ist die Höhe der Röhre unbegrenzt, so wird der Werth von ζ am Gipfel gleich Null, und das Gewicht der Wasserhaut, die der Röhre anhaftet plus der Masse flüssigen Wassers oberhalb der Ebene $p' = p''$ minus dem Gewicht des Dampfes, welcher denselben Raum anfüllen würde, ist numerisch gleich mit entgegengesetztem Zeichen dem Produkt aus dem Umfange des Röhrenlumens multiplicirt mit ζ'' , der Oberflächenspannung des flüssigen Wassers in Berührung mit der Röhre bei dem Druck, bei welchem Wasser und Wasserdampf an einer ebenen Fläche im Gleichgewicht sind. In diesem Sinne ist das Gesamtgewicht des Wassers, welches die Röhre an der Einheit ihres inneren Umfanges tragen kann, unmittelbar durch den Werth von $-\zeta$ für Wasser in Berührung mit der Röhre gemessen.

[501] **Abänderung der Gleichgewichtsbedingungen durch electromotorische Kraft. Theorie eines vollkommenen electrochemischen Apparates.**

Wir wissen aus der Erfahrung, dass in gewissen Flüssigkeiten (den elektrolytischen Leitern) ein Zusammenhang zwischen der Bewegung der zusammengesetzten Stoffe und der Electricität besteht. Die quantitative Beziehung zwischen diesen Bewegungen kann durch eine Gleichung von der Gestalt

$$De = \frac{Dm_a}{\alpha_a} + \frac{Dm_b}{\alpha_b} + \text{etc.} - \frac{Dm_g}{\alpha_g} - \frac{Dm_h}{\alpha_h} \text{ etc.} \quad (682)$$

dargestellt werden, wo De , Dm_a , etc. die unendlich kleinen Mengen von Electricität und den Bestandtheilen der Flüssigkeit sind, welche gleichzeitig durch eine gegebene Fläche gehen, welche in Ruhe oder Bewegung sein mag; α_a , α_b , etc. α_g , α_h , etc. bezeichnen positive Constanten. Wir können offenbar Dm_a , Dm_b , etc., Dm_g , Dm_h als unabhängig von einander ansehen. Denn verhielte es sich nicht so, und könnten einer oder mehrere als Functionen der anderen dargestellt werden, so könnten wir die Gleichung auf eine kürzere Form mit lauter unabhängigen Gliedern bringen.

Da die Bewegung der Flüssigkeit als Ganzes keinen electricischen Strom bedingt, so müssen die Dichten der durch die Suffixe bezeichneten Bestandtheile der Beziehung genügen

$$\frac{\gamma_a}{\alpha_a} + \frac{\gamma_b}{\alpha_b} + \text{etc.} = \frac{\gamma_g}{\alpha_g} + \frac{\gamma_h}{\alpha_h} + \text{etc.} \quad (683)$$

Diese Dichten sind daher nicht wie die in anderen Fällen angesetzten Dichten der Bestandtheile unabhängig veränderlich.

Wir können die Beziehung (682) erklären, wenn wir annehmen, dass Electricität (positive oder negative) untrennbar mit den verschiedenen Arten von Molekeln verbunden ist, so lange diese im Innern der Flüssigkeit bleiben, so dass die Mengen α_a , α_b , etc. der bezeichneten Stoffe mit der Einheit positiver Electricität und die Mengen α_g , α_h , etc. der bezeichneten Stoffe mit der Einheit negativer Electricität beladen sei. Die Beziehung (683) ist dadurch zu erklären, dass die Constanten α_a , α_h etc. so klein sind, dass die electricische Ladung einer messbaren Menge der Flüssigkeit, welche in merklicher Weise von dem in (683) ausgedrückten Gesetz abweicht, enorm gross sein würde, so dass die Bildung einer solchen Masse durch eine sehr grosse Kraft verhindert werden würde.

Es ist zu bemerken, dass die Wahl der Stoffe, welche wir als die Bestandtheile der Flüssigkeit betrachten, einigermassen willkürlich ist, und dass dieselben physikalischen Beziehungen durch verschiedene

Gleichungen [502] von der Form (682) dargestellt werden können, in welchen die Strömungen bezüglich verschiedener Gruppen von Bestandtheilen ausgedrückt sind. Werden die Bestandtheile so gewählt, dass sie das darstellen, was wir als die wirkliche moleculare Constitution der Flüssigkeit ansehen, so werden diejenigen, welche in der Gleichung von der Gestalt (682) auftreten, die Ionen genannt, und die Constanten der Gleichung sind ihre electrochemischen Aequivalente. Für unsern gegenwärtigen Zweck, welcher in keinerlei Zusammenhange mit Theorien der molecularen Constitution steht, können wir eine beliebige bequeme Gruppe wählen, und diejenigen Bestandtheile, deren Bewegungen in der Gleichung von der Form (682) auftreten, ohne weitere Einschränkung die Ionen nennen.

Da nun die Strömungen der unabhängig veränderlichen Bestandtheile einer elektrolytischen Flüssigkeit keine electricischen Ströme bedingt so werden alle Bedingungen des Gleichgewichts, welche sich auf die Bewegungen dieser Bestandtheile beziehen, dieselben sein, als wäre die Flüssigkeit unfähig dem electrolytischen Vorgange zu unterliegen. Es werden daher alle Gleichgewichtsbedingungen, welche wir ohne Rücksicht auf electricische Beziehungen gefunden haben, auf electrolytische Flüssigkeiten und ihre unabhängigen Bestandtheile unverändert Anwendung finden. Wir haben aber noch die übrigen Gleichgewichtsbedingungen zu suchen, welche sich auf die Möglichkeit electrolytischer Leitung beziehen.

Der Einfachheit wegen nehmen wir an, dass die Flüssigkeit keine inneren Unstetigkeitsflächen enthält (und daher, abgesehen von den geringen Einflüssen der Schwere, homogen ist) und dass an verschiedenen Stellen ihre Grenzfläche auf metallische Leiter (Electroden) trifft, während sie anderweit von Nichtleitern begrenzt ist. Die einzigen electricischen Ströme, welche zu betrachten sind, treten durch eine Electrode in den Electrolyten und verlassen ihn durch die andere.

Sind alle Gleichgewichtsbedingungen in einem gegebenen Zustande des Gebildes erfüllt, mit Ausnahme derer, die eine Aenderung in der Strömung der Electricität hervorrufen, und nehmen wir an, dass der Zustand des Gebildes durch den Uebergang der Electricitätsmenge δe zusammen mit der Menge δm_a des bezeichneten Bestandtheils geändert wird, ohne dass ein anderer Bestandtheil wandert, oder die Gesammtentropie sich ändert, so wird die gesammte Aenderung der Energie im Gebilde durch den Ausdruck dargestellt werden

$$(V'' - V') \delta e + (\mu_a'' - \mu_a) \delta m_a + (\gamma' - \gamma'') \delta m_a,$$

wo V' , V'' die electricischen Potentiale in Metallstücken gleicher Art, die mit den beiden Electroden verbunden sind, γ' , γ'' die Schwere-

potentiale an den beiden Electroden, und μ_a' , μ_a'' die inneren Potentiale des bezeichneten Stoffes darstellen. Das erste Glied stellt die Zunahme der potentiellen Energie der Electricität, das zweite die Zunahme [503] der inneren Energie des wägbaren Stoffes und das dritte die Energiezunahme in Folge der Schwere dar¹⁾. Nun ist nach (682)

$$\delta m_a = \alpha_a \delta e$$

Zum Gleichgewicht ist daher erforderlich, dass

$$V'' - V' + \alpha_a (\mu_a'' - \mu_a' - Y'' + Y') = 0. \quad (684)$$

Um diese Beziehung auf alle Electroden auszudehnen, können wir schreiben

$$\begin{aligned} V' + \alpha_a (\mu_a - Y') &= V'' + \alpha_a (\mu_a'' - Y'') \\ &= V''' + \alpha_a (\mu_a''' - Y''') = \text{etc.} \end{aligned} \quad (685)$$

Für jedes andere (mit ν etc. zu bezeichnende) Kation besteht eine ähnliche Gleichung, und für jedes Anion eine Bedingung von der Gestalt

$$\begin{aligned} V' - \alpha_g (\mu_g' - Y') &= V'' - \alpha_g (\mu_g'' - Y'') \\ &= V''' - \alpha_g (\mu_g''' - Y''') = \text{etc.} \end{aligned} \quad (686)$$

Kann der Einfluss der Schwere vernachlässigt werden, und sind nur zwei Electroden vorhanden, wie in einer galvanischen oder electrolytischen Zelle, so haben wir für jedes Kation

$$V'' - V' = \alpha_a (\mu_a' - \mu_a'') \quad (687)$$

und für jedes Anion

$$V'' - V' = \alpha_g (\mu_g'' - \mu_g') \quad (688)$$

wo $V'' - V'$ die electromotorische Kraft der Zusammenstellung bedeutet. Das heisst:

Wenn alle Bedingungen des Gleichgewichts in einer galvanischen oder electrolytischen Zelle erfüllt sind, so ist die electromotorische Kraft gleich dem Unterschiede der Werthe des Potentials für jedes Jon oder scheinbare Jon an den Oberflächen der Electroden, multipliziert mit dem electrochemischen Aequivalent dieses Jons, indem das grössere Potential eines Anions an derselben Electrode sich befindet, wo das grössere electrische Potential ist; das Umgekehrte gilt für das Kation.

Wir wollen diesen Grundsatz auf verschiedene Fälle anwenden.

(I) Ist das Jon ein unabhängig veränderlicher Bestandtheil einer Electrode, oder bildet es selbst eine Electrode, so hat das Potential

¹⁾ Es wird hier angenommen, dass das Schwerepotential als constant für jede Electrode angesehen werden kann. Ist dies nicht der Fall, so kann der Ausdruck auf gesonderte kleine Theile der Electrode angewendet werden.

des Jons (in jedem Falle des Gleichgewichts, welches nicht von passiven Widerständen gegen Aenderungen abhängt) innerhalb der Electrode denselben Werth, wie an der Oberfläche und wird von der Zusammensetzung der Electrode, ihrer Temperatur und ihren Druck abhängen. Dies kann durch eine Zelle mit Electroden aus zinkhaltigem Quecksilber (oder mit einer derartigen Electrode und einer anderen aus reinem [504] Zink und einer electrolytischen Flüssigkeit, welche ein Zinksalz enthält, aber das Quecksilber nicht lösen kann¹⁾, erläutert werden. Wir können eine Zelle, in welcher Wasserstoff zwischen wasserstoffhaltigen Electroden von Palladium als Jon wirkt, als einen anderen Fall desselben Grundsatzes ansehen, jedoch wird die Starrheit der Electroden und der entsprechende Widerstand gegen die Diffusion des Wasserstoffs in denselben (welcher Vorgang nicht wie bei Flüssigkeiten durch Convectionsströme unterstützt werden kann), einer experimentellen Prüfung dieser Beziehung erhebliche Schwierigkeiten bereiten.

(II.) Zuweilen ist das Jon (als unabhängig veränderlicher Bestandtheil) in der electrolytischen Flüssigkeit löslich. Natürlich muss sein Zustand, wenn es in der Flüssigkeit gelöst ist, völlig verschieden von dem sein, wenn es als Jon wirkt, in welchem Falle seine Menge, wie wir gesehen haben, nicht unabhängig veränderlich ist. Seine Diffusion durch die Flüssigkeit ist in diesem Zustande der Lösung nicht nothwendig mit einem electrischen Strome verbunden, und in anderer Beziehung können seine Eigenschaften völlig geändert sein. Bei jeder Untersuchung der inneren Eigenschaften der Flüssigkeit (beispielsweise bezüglich seiner Grundgleichung) muss es als ein verschiedener Stoff behandelt werden. (Vgl. S. 76.) Ist aber der Vorgang, durch welchen die elektrische Ladung auf die Electrode übergeht, und das Jon sich im Electrolyt löst, umkehrbar, so können wir offenbar die Potentiale des Stoffes des Jons in (687) oder (688) als auf die so gelöste Substanz bezüglich ansehen. Im Falle absoluten Gleichgewichts würde die Dichte der so gelösten Substanz natürlich gleichförmig durch die ganze Flüssigkeit sein (da sie sich unabhängig von jedem electrischen Strom bewegen kann), so dass wir

¹⁾ Löst sich in der electrolytischen Flüssigkeit sowohl Quecksilber, wie Zink, so kann nur Gleichgewicht bestehen, wenn die electromotorische Kraft Null und die Zusammensetzung der Electroden gleich ist. Denn sind die Electroden aus den beiden Metallen in verschiedenen Verhältnissen gebildet, so wird die, welche ein grösseres Potential für Zink hat, ein kleineres für Quecksilber haben, (Vgl. Gleichung (98). Dies ist nach dem oben erwähnten Grundsatz mit dem Gleichgewicht unverträglich, wenn beide Metalle als Kationen sich bethätigen können.

bei strenger Anwendung unseres Grundsatzes nur das einigermaßen beschränkte Ergebniss erhalten, dass in jedem Falle absoluten Gleichgewichts, welcher nicht von passiven Widerständen abhängt, die electromotorische Kraft Null werden muss, wenn eines der Ionen in der Flüssigkeit ohne seine electriche Ladung löslich wäre. Indessen können Fälle, wo das Ion auf diese Art nur in sehr geringem Betrage in der Flüssigkeit gelöst wird, und seine Wanderung von einer Electrode zur anderen durch gewöhnliche Diffusion nur sehr langsam erfolgt, als Annäherungen an den Fall angesehen werden, in welchem es überhaupt nicht diffundiren kann. In solchen Fällen können wir die Beziehungen (687) und (688) als annähernd gültig ansehen, obwohl die Gleichgewichtsbedingung [505] bezüglich der Diffusion des gelösten Ions nicht befriedigt ist. Dies kann der Fall sein bei Wasserstoff und Sauerstoff als Ionen (oder scheinbare Ionen) in irgend welcher Form zwischen Platinelectroden.

(III) Das Ion kann in Masse an der Electrode auftreten. Ist es ein Leiter der Electricität, so kann es als ein Electrode bildend angesehen werden, sobald der Niederschlag dick genug ist, um die Eigenschaften der Materie in Masse zu besitzen. Der Fall wird daher von dem zuerst betrachteten nicht verschieden sein. Wenn das Ion ein Nichtleiter ist, so wird ein zusammenhängender dicker Niederschlag auf der Electrode natürlich die Möglichkeit eines electriche Stromes verhindern. Wichtig ist aber der Fall, dass das Ion ein Nichtleiter ist, und in einer der Electrode anhängenden, sie aber nicht völlig bedeckenden Schicht ausgeschieden wird. Er kann durch Wasserstoff, welcher in Blasen an der Electrode erscheint, erläutert werden. Im Falle eines vollkommenen, von passiven Widerständen unabhängigen Gleichgewichts kann das Potential des Ions in (687) oder (684) in solch einer Masse bestimmt werden. Die Umstände sind aber für die Herstellung eines vollkommenen Gleichgewichts sehr ungünstig, wenn nicht das Ion einigermaßen von der Electrode oder der electrolytischen Flüssigkeit absorbiert wird, oder die Electrode selbst flüssig ist. Denn muss das Ion unmittelbar in die nichtleitende Masse übergehen, während die Electricität in die Electrode tritt, so ist ersichtlich, dass der einzige Ort für einen electrolytischen Strom an der Linie ist, wo die Electrode, die nichtleitende Masse und die electrolytische Flüssigkeit zusammentreffen, so dass der electrolytische Vorgang nothwendig sehr verzögert wird, und ein annäherndes Aufhören des Stromes nicht als Beweis angesehen werden darf, dass ein Zustand annähernden Gleichgewichts erreicht ist. Jedoch kann selbst ein geringes Mass von Löslichkeit des Ions im Electrolyten

oder in der Electrode den Widerstand gegen den electrolytischen Vorgang erheblich verringern, und den Zustand vollkommenen Gleichgewichts, welches in dem vorliegenden Theorem vorausgesetzt ist, erreichen helfen. Die Beweglichkeit der Oberfläche einer flüssigen Electrode kann auf gleiche Weise wirken. Wird das Jon von der Electrode oder von der electrolytischen Flüssigkeit aufgelöst, so gelangt der Fall natürlich unter die bereits untersuchten Kapitel, jedoch ist der Fall wichtig, dass das Jon in Masse in Freiheit gesetzt wird, da die Bestimmung des Werthes des Potentials im Allgemeinen am ehesten in solch einer Masse geschehen kann.

(IV.) Wird das Jon weder von der Electrode noch von der electrolytischen Flüssigkeit absorbiert, noch auch in Masse in Freiheit gesetzt, so kann es immer noch auf der Oberfläche der Electrode abgelagert werden. Wenn dies auch nur in begrenztem Umfange möglich ist (ohne dass ein Körper mit den Eigenschaften der Materie in Masse gebildet wird), so sind doch die electrochemischen Aequivalente aller Stoffe so klein, dass ein sehr erheblicher Strom von Electricität [506] stattfinden kann, bevor der Niederschlag die Eigenschaften der Materie in Masse besitzt. Selbst wenn das Jon in Masse erscheint und von der Electrode oder der electrolytischen Flüssigkeit absorbiert wird, so kann die nicht homogene Haut zwischen der Electrode und dem Electrolyt einen weiteren Antheil desselben enthalten. Ob das Jon auf die Oberfläche der Electrode beschränkt ist, oder nicht, so können wir dies als einen Fall ansehen, in welchem wir eine bestimmte Flächendichte von Stoffen an Unstetigkeitsflächen anzuerkennen haben, dessen allgemeine Theorie bereits erörtert worden ist.

Die Ablagerung des Jons wird die Oberflächenspannung der Electrode beeinflussen, wenn diese flüssig ist, oder die nahe verwandte Grösse, welche wir mit demselben Buchstaben σ bezeichnet haben (vgl. S. 368—374), wenn die Electrode fest ist. Am besten kann natürlich die Wirkung im Falle einer flüssigen Electrode beobachtet werden. Ob aber die Electrode fest oder flüssig ist, stets werden, wenn eine äussere an eine electrolytischen Zusammenstellung angebrachte electromotorische Kraft $V' - V''$, die zu schwach ist, um einen dauernden Strom zu erzeugen, geändert wird, so dass die Electroden in einen neuen Polarisationszustand gebracht werden, in welchem sie der neuen electromotorischen Kraft das Gleichgewicht halten, ohne dass die Natur der Electroden oder der electrolytischen Flüssigkeit sich ändert, nach (508) oder (675) die Gleichungen gelten

$$\begin{aligned} d\sigma' &= - F_{\mathbf{a}'}' du_{\mathbf{a}'}', \\ d\sigma'' &= - F_{\mathbf{a}''}'' du_{\mathbf{a}''}''; \end{aligned}$$

und nach (687)

$$d(V' - V'') = -\alpha_n(d\mu_n' - d\mu_n'').$$

Hieraus folgt

$$d(V' - V'') = \frac{\alpha_n}{\Gamma_n'} d\sigma' - \frac{\alpha_n}{\Gamma_n''} d\sigma''. \quad (689)$$

Nehmen wir an, dass nur an einer Electrode der Polarisationszustand geändert wird (wie es der Fall sein wird, wenn ihre Oberfläche im Verhältniss zu der der anderen sehr klein ist), so haben wir

$$d\sigma' = \frac{\Gamma_n'}{\alpha_n} d(V' - V'') \quad (690)$$

Die Oberflächenspannung der einen Electrode ist dann eine Function der electromotorischen Kraft.

Dieser Satz hat Hrn. Lippmann zur Construction eines Electrometers geführt, welcher seinen Namen trägt¹⁾. Wendet man die Gleichungen (689) und (690) auf verdünnte Schwefelsäure zwischen Quecksilberelectroden an, wie sie in Lippmanns Electrometer vorhanden sind, so können wir voraussetzen, dass das [507] Suffix sich auf Wasserstoff bezieht. Es wird am bequemsten sein, die Theilungsfläche so zu legen, dass die Oberflächendichte des Quecksilbers Null ist (vgl. S. 276). Der Stoff, welcher im Ueberschuss oder Mangel an der Grenzfläche ist, kann dann durch die Oberflächendichten von Schwefelsäure, Wasser und Wasserstoff dargestellt werden. Der Werth des letztern ist aus Gleichung (690) zu bestimmen. Nach Hrn. Lippmann ist er negativ, wenn die Fläche in ihrem natürlichen Zustande ist (d. h. dem Zustande, welchen sie anstrebt, wenn keine äussere electromotorische Kraft wirkt), da σ' mit $V'' - V'$ wächst. Ist $V'' - V'$ gleich neun Zehnteln der electromotorischen Kraft eines Daniell'schen Elements, wobei die Electrode, auf welche sich V'' bezieht, in ihrem natürlichen Zustande bleibt, so hat die Spannung σ' der anderen Electrodenfläche einen Maximalwerth, und es besteht weder ein Ueberschuss, noch ein Mangel an Wasserstoff an dieser Fläche. Dies ist der Zustand, welchem sich eine Fläche nähert, wenn sie gedehnt wird, ohne dass ein Electricitätsfluss stattfindet. Der Electricitätsfluss für die Einheit der neugebildeten Fläche, welche die Fläche in unverändertem Zustande während der Dehnung erhalten würde, ist numerisch gleich $\frac{\Gamma_n'}{\alpha_n}$ und seine Richtung ist bei negativem Γ_n' vom Quecksilber zur Säure.

¹⁾ Vgl. seine Abhandlung „Relations entre les phénomènes électriques et capillaires.“ Ann. chim. phys. (5) V, 494.

Wir haben bisher meist angenommen, dass keine passiven Widerstände gegen Aenderungen vorhanden sind, welche nicht gleichzeitig mit der Geschwindigkeit der Vorgänge verschwinden, denen sie Widerstand leisten. Das thatsächliche Verhalten der Dinge bezüglich der passiven Widerstände gegen Aenderungen scheint nahezu folgender Art zu sein. Passive Widerstände gegen den electrolytischen Vorgang, durch welchen ein Jon von einer Electrode zur anderen übergeführt wird, scheinen überhaupt nicht vorhanden zu sein, mit Ausnahme solcher, welche mit der Geschwindigkeit des Vorganges gleichzeitig Null werden. Denn in allen Fällen des Gleichgewichts scheint die kleinste Aenderung der äusseren electromotorischen Kraft auszureichen, um einen (zeitweiligen) electrolytischen Strom zu veranlassen. Indessen ist der Fall nicht der gleiche, bezüglich der molekularen Aenderungen, durch welche das Jon in neue Verbindungen oder Verhältnisse übergeht, als wenn es in die Masse der Electroden eintritt, oder sich in Masse abscheidet, oder sich (aber nicht mehr mit den Eigenschaften des Jons) in der electrolytischen Flüssigkeit löst. Wegen der passiven Widerstände gegen diese Vorgänge kann die electromotorische Kraft sich oft innerhalb weiter Grenzen ändern, ohne einen Strom zu erzeugen, durch welchen das Jon von einer der betrachteten Massen zur andern befördert wird. In anderen Worten, der Werth von $V' - V''$ kann oft erheblich von dem aus (687) oder (688) erhaltenen verschieden sein, wenn wir die Werthe der Potentiale für die Jonen wie in den Fällen I, II und III bestimmen. Wir können indessen diese Gleichungen als völlig gültig ansehen, wenn die Potentiale für die [508] Jonen an der Oberfläche der Electroden in Bezug auf das Jon in dem Zustande bestimmt werden, in welchem es durch den electrolytischen Strom heran- oder fortgeführt wird, ohne dass ein nicht umkehrbarer Vorgang dabei ist. Bei einer vollständigen Untersuchung der Eigenschaften einer Electrodenfläche kann es nöthig werden, zwischen der Substanz des Jons in diesem Zustande und derselben Substanz in anderen Zuständen, in welche es nicht (unmittelbar) ohne nicht umkehrbare Vorgänge gelangen kann, sowohl bezüglich der Flächendichten, wie der Potentiale zu unterscheiden. Eine solche Unterscheidung ist aber nicht erforderlich, wenn die Substanz des Jons auf die Oberfläche der Electrode durch umkehrbare Vorgänge aus einem der Zustände, in denen sie erscheint, in einen anderen übergehen kann.

Die Formeln (687) und (688) liefern so viele Gleichungen, als Jonen vorhanden sind. Diese ergeben indessen nur eine unabhängige Gleichung zu denen, welche sich auf die unabhängig veränderlichen

Bestandtheile der electrolytischen Flüssigkeit beziehen. Es ergibt sich dies aus der Betrachtung, dass das Fließen eines Kations mit dem eines Anions nach derselben Richtung verbunden werden kann, so dass kein electricer Strom erfolgt, und dass dies als ein Fließen eines unabhängig veränderlichen Bestandtheils der electrolytischen Flüssigkeit angesehen werden kann.

Allgemeine Eigenschaften eines vollkommenen electrochemischen Apparates.

Geht ein electricer Strom durch eine galvanische oder electrolytische Zelle, so ändert sich der Zustand derselben. Finden ausser während der Dauer des electricen Stromes keine Aenderungen in der Zelle statt, und können alle den Strom begleitenden Aenderungen durch Umkehrung des Stromes rückgängig gemacht werden, so kann die Zelle ein vollkommener electrochemischer Apparat genannt werden. Die electromotorische Kraft einer solchen Zelle kann mittelst der eben gegebenen Gleichung bestimmt werden. Jedoch können einige allgemeinen Beziehungen, denen ein solcher Apparat unterworfen ist, bequem in einer Form ausgesprochen werden, in welcher die Jonen nicht explicite enthalten sind.

Im allgemeinsten Falle können wir die Zelle als viererlei äusseren Wirkungen unterworfen ansehen. (1) Die Zuführung von Electricität an einer Electrode und der Entziehung derselben Menge an der anderen. (2) Die Zuführung oder Entziehung einer gewissen Wärmemenge. (3) Die Wirkung der Schwere. (4) Die Bewegung der den Apparat begrenzenden Flächen, wie wenn ein Volum durch die Entwicklung von Gasen vergrössert wird.

Die Zunahme der Energie der Zelle ist nothwendig gleich der, welche sie aus äusseren Quellen aufnimmt, Wir können dies durch die Gleichung ausdrücken:

$$d\epsilon = (V' - V'') de + dQ + dW_g + dW_p \quad (691)$$

[509] in welcher $d\epsilon$ die Zunahme der inneren Energie der Zelle, de die Electricitätsmenge, welche durch sie hindurch geht, V' und V'' die elektrischen Potentialen in gleichartigen, mit der Anode, resp. der Kathode verbundenen Metallmassen, dQ die von äusseren Körpern aufgenommene Wärme dW_g die Arbeit der Schwere und dW_p die von den auf die Oberfläche der Zelle wirkenden Drucken gethane Arbeit ist.

Die Bedingungen, unter welchen wir das Eintreten der Vorgänge annehmen, sind derart, dass die Zunahme der Entropie des Apparates gleich der Entropie ist, welche er aus fremden Quellen empfängt. Die einzige äussere Quelle der Entropie ist die von den umgebenden

Körpern der Zelle mitgetheilte Wärme. Nennen wir die Zunahme der Entropie in der Zelle $d\eta$, und t die Temperatur, so haben wir

$$d\eta = \frac{dQ}{t} \quad (692)$$

Eliminiren wir dQ , so erhalten wir

$$d\varepsilon = (V' - V'') de + t d\eta + dW_s + dW_p \quad (693)$$

oder
$$V'' - V' = - \frac{d\varepsilon}{de} + t \frac{d\eta}{de} + \frac{dW_s}{de} + \frac{dW_p}{de} \quad (694)$$

Es ist der Mühe werth, zu erwähnen, dass wenn wir die Bedingung der Umkehrbarkeit der Vorgänge aufgeben, so dass die Zelle nicht länger als vollkommener electrochemischer Apparat angesehen werden kann, die Gleichung (691) noch immer gültig ist. Nehmen wir aber der Einfachheit wegen immer noch an, dass alle Theile der Zelle dieselbe Temperatur haben, was in einem vollkommenen electrochemischen Apparat nothwendig der Fall ist, so haben wir statt (692)

$$d\eta \geq \frac{dQ}{t} \quad (695)$$

und statt (694)

$$(V'' - V') de \leq - d\varepsilon + t d\eta + dW_s + dW_p \quad (696)$$

Die Werthe der einzelnen Glieder auf der rechten Seite von (694) ändern sich mit den äusseren Einflüssen, denen die Zelle unterworfen ist. Ist die Zelle (nebst den Producten der Electrolyse) in eine starre Hülle eingeschlossen, so verschwindet der letzte Ausdruck. Der auf die Schwere bezügliche Theil kann im Allgemeinen vernachlässigt werden. Wird keine Wärme zu- oder abgeführt, so verschwindet der $d\eta$ enthaltende Theil. Bei der Berechnung der electromotorischen Kraft aber, welche die wichtigste Anwendung der Gleichung ist, ist es im Allgemeinen bequemer, die Temperatur als constant anzunehmen.

[510] Die mit dQ und $d\eta$ behafteten Grössen in (691), (693), (694), (696) werden bei der Betrachtung von Zellen, deren Temperatur als constant angenommen wird, häufig vernachlässigt. Es wird mit anderen Worten häufig angenommen, dass weder Wärme noch Kälte beim Durchgang eines Stromes durch einen vollkommenen electrochemischen Apparat hervorgebracht wird (mit Ausnahme der Wärme, welche durch Vergrösserung der Zeit, während welcher eine gegebene Electricitätsmenge durchgeht, unbegrenzt vermindert werden kann) und dass in der Zelle Wärme nur durch Vorgänge von sekundärer Natur erzeugt werden kann, welche nicht nothwendig und unmittelbar mit dem Vorgang der Electrolyse verknüpft sind.

Diese Annahme scheint durch keinen genügenden Grund gerechtfertigt zu werden. Es ist in der That leicht, einen Fall zu finden, in welchem die electromotorische Kraft völlig durch das Glied $t \frac{d\eta}{de}$ in (694) bestimmt wird, während alle anderen Glieder auf der rechten Seite der Gleichung verschwinden. Dies gilt für Groves Gasbatterie, wenn sie mit Wasserstoff und Stickstoff geladen ist. In diesem Falle geht der Wasserstoff zum Stickstoff über — ein Vorgang, welcher die Energie der Zelle nicht ändert, wenn sie bei constanter Temperatur erhalten wird. Die von äusserem Druck gethane Arbeit ist offenbar Null, und ebenso die Gravitationsarbeit (oder sie kann gleich Null gemacht werden). Ein electricer Strom wird dennoch hervorgebracht. Die von dem Strome geleistete (oder leistbare) Arbeit ist das Aequivalent der Arbeit (oder eines Theils derselben), welche durch Diffusion der Gase in einander gewonnen werden könnte. Diese ist, wie Lord Rayleigh ¹⁾ gezeigt hat, gleich der Arbeit, welche durch die Ausdehnung der einzeln genommenen Gase auf das gemeinsame Schlussvolum bei constanter Temperatur gewonnen werden kann. Dieselbe ist, wie aus den Gleichungen (278), (279) auf S. 185 (vgl. auch S. 188) hervorgeht, gleich der Zunahme der Entropie des Gebildes, multiplicirt mit der Temperatur.

Es ist möglich, die Construction der Zelle so abzuändern, dass Stickstoff oder ein anderes neutrales Gas nicht nöthig ist. Die Zelle werde aus einer U förmigen Röhre von genügender Höhe gebildet, und enthalte reinen Wasserstoff unter sehr ungleichen Drucken (z. B. eine und zwei Atmosphären), welche letztere durch passend belastete Kolben, die in den Schenkeln der Röhre gleiten, constant erhalten werden. Der Druckunterschied der Gasmassen an beiden Polen muss natürlich durch den Höhenunterschied des angesäuerten Wassers im Gleichgewicht gehalten werden. Es ist kaum daran zu zweifeln, dass ein solcher Apparat [511] eine electromotorische Kraft haben wird, welche in der Richtung eines Stromes wirkt, durch welchen Wasserstoff aus der dichteren in die dünnere Masse geführt würde. Sicherlich könnte das Gas durch eine äussere electromotorische Kraft nicht ohne Aufwand von soviel (elektromotorischer) Arbeit in entgegengesetzter Richtung bewegt werden, als der mechanischen Arbeit, das Gas aus einem Schenkel in den anderen zu pumpen, gleich ist. Und könnten wir durch eine passende Modification der metallischen Electroden die passiven Widerstände auf Null reduciren, so dass der Wasserstoff umkehrbar von einer Masse zur anderen ohne endliche Aenderung

¹⁾ Phil. Mag. XLIX, 311.

der electromotorischen Kraft geführt werden könnte, so würde der einzige mögliche Werth der electromotorischen Kraft durch den Ausdruck $t \frac{d\eta}{de}$ in sehr grosser Annäherung bestimmt werden. Es ist zu bemerken, dass obwohl die Schwere in einer derartigen Zelle eine wesentliche Rolle spielt, indem sie den Druckunterschied in den Wasserstoffmassen erhält, die electromotorische Kraft der Schwere nicht zugeschrieben werden kann, da die Arbeit der Schwere beim Uebergange des Wasserstoffs aus der dichteren Masse in die dünnere negativ ist.

Weiter ist es völlig unwahrscheinlich, dass die durch Unterschiede in der Concentration von Salzlösungen verursachten electricen Ströme (wie in einer Zelle, welche Zinksulfat zwischen Zinkelectroden oder Kupfersulfat zwischen Kupferelectroden enthält, wobei die Salzlösungen an den beiden Electroden verschiedene Concentration haben), welche neuerdings von den Herren Helmholtz und Moser¹⁾ untersucht worden sind, sich auf solche Fälle beschränken, in welchen die Vermischung von Lösungen verschiedener Concentration Wärme entwickelt. Denn in Fällen, wo die Vermischung der mehr und der weniger concentrirten Lösung keine Wärme entwickelt oder bindet, müsste die electromotorische Kraft in einer derartigen Zelle gleich Null werden, wenn sie bloss durch die Veränderung der Energie in der Zelle bedingt wäre. Und wenn bei der Vermischung Kälte entsteht, so würde dieselbe Regel einen Strom nur in der Richtung zulassen, durch welche der Unterschied der Concentration gesteigert wird. Derartige Schlussfolgerungen sind aber mit der von Professor Helmholtz gegebenen Theorie der Erscheinung ganz unverträglich.

Ein noch schlagenderes Beispiel von der Nothwendigkeit, die Aenderungen der Entropie in der Zelle bei den a-priori-Bestimmungen der electromotorischen Kraft in Betracht zu ziehen, liefern Electroden von Zink und Quecksilber in einer Lösung von Zinksulfat. Da Wärme bei der Auflösung des Zinks [512] in Quecksilber absorbirt wird²⁾, so wird die Energie der Zelle durch einen Transport von Zink zu Quecksilber bei constanter Temperatur vermehrt. Dennoch wirkt bei dieser Zusammenstellung die electromotorische Kraft so, dass ein solcher Transport stattfindet. Das Element zeigt gewisse Anomalien, wenn eine erhebliche Menge von Zink mit dem Quecksilber vereinigt ist. Die electromotorische Kraft ändert ihre Richtung, so dass dieser Fall gewöhnlich als eine Illustration des Satzes citirt wird, nach welchem die electromotorische

¹⁾ Annalen der Phys. u. Chemie. N. F. III, Febr. 1878.

²⁾ J. Regnauld, Comptes Rendus LI, 778.

Kraft in solcher Richtung wirkt, dass die Energie der Zelle mindert wird, d. h. dass solche Aenderungen hervorgebracht oder ermöglicht werden, welche, wenn sie unmittelbar stattfinden, Wärme entwickeln. Was aber die Ursache der electromotorischen Kraft ist, mag, welche in der Richtung vom Amalgam durch den Electroden zum Zink beobachtet worden ist (und welche nach den Bestimmungen von Hrn. Gaugain¹⁾ nur ein Fünfundzwanzigstel von der ist, welche zwischen reinem Quecksilber und Amalgam nach der entgegengesetzten Richtung stattfindet) so können doch diese Anomalien keine die allgemeinen Schlüsse beeinträchtigen, mit denen allein wir hier zu thun haben. Sind die Electroden der Zelle reines Zink und ein Amalgam mit nicht mehr Zink, als das Quecksilber bei Versuchstemperatur ohne Verlust seiner Flüssigkeit lösen kann, so ist die einzige Aenderung durch den Strom (ausser der thermischen) die Uebertragung des Zinks von einer Electrode zur anderen — Bedingungen, welche möglicherweise nicht bei allen angeführten Versuchen erfüllt worden sind, welche aber in einer theoretischen Untersuchung vorausgesetzt werden dürfen, und welche sicher nicht unverträglich mit der Thatsache, dass bei der Auflösung des Zinks in Quecksilber Wärme gebunden wird, anzusehen sind — so ist es unmöglich, dass die electromotorische Kraft die Richtung hat, dass der Strom Zink vom Amalgam zum reinen Zink überträgt. Denn da das durch den electrolytischen Vorgang aus dem Amalgam entfernte Zink unmittelbar wieder aufgelöst werden könnte, so würde eine solche Richtung der electromotorischen Kraft die Möglichkeit bedingen, eine unbegrenzte Menge electromotorischer und daher auch mechanischer Arbeit zu erlangen, ohne andern Aufwand von Wärme als solchen von der constanten Temperatur der Zelle.

Keiner der betrachteten Fälle bedingt Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen, und die electromotorischen Kräfte sind aus in dem Falle der Zelle mit Electroden von Quecksilber und Zink sehr klein. Es kann möglicherweise vermuthet werden, dass bezüglich solcher Zellen, in denen Verbindungen nach bestimmten Verhältnissen stattfinden, die electromotorischen Kräfte mit sachgemäßer Genauigkeit aus [513] der Verminderung der Energie ohne Rücksicht auf die Aenderung der Entropie berechnet werden können. Jedoch scheint der Vorgang der chemischen Verbindung im Allgemeinen nicht eine Möglichkeit anzudeuten, aus der Verbindung von Stoff durch beliebige Prozesse einen der bei der unmittelbaren Verbindung

¹⁾ Gaugain, Comptes Rendus XLII, 430.

ten Wärme äquivalenten Betrag von mechanischer Arbeit gen.

pielsweise liefert ein Kilogramm Wasserstoff beim Verbrennen Kilogramm Sauerstoff unter dem Druck einer Atmosphäre gem Wasser eine Wärmemenge, welche in runder Zahl 34,000 beträgt¹⁾. Wir können voraussetzen, dass die Gase bei 0° C. en sind, und das Wasser auf dieselbe Temperatur zurück-wird. Diese Wärme kann aber nicht bei jeder be- en Temperatur erhalten werden. Eine sehr hohe Tem- hat die Wirkung, in grösserem oder geringerem Masse die Ver- g der Elemente zu verhindern. So kann nach Hrn. Sainte-Claire²⁾ die durch Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff er- Temperatur nicht erheblich, wenn überhaupt, 2500° C. über- , was bedingt, dass nur weniger als die Hälfte des vorhandenen rstoffs und Sauerstoffs sich bei dieser Temperatur vereinigen n. Dies gilt für die Verbrennung unter dem Drucke einer sphäre. Nach den Bestimmungen von Professor Bunsen³⁾ be- in der Verbrennung im geschlossenen Raume, kann nur ein el der Mischung von Wasserstoff und Sauerstoff bei der Tempe- von 2850° und dem Drucke von zehn Atmosphären eine che- re Vereinigung erfahren, und nur etwas mehr als die Hälfte, r durch Beimischung von Stickstoff die Temperatur auf 2024° C. bgedrückt worden ist, und der Druck nach Abzug des dem Stick- zukommenden Theils etwa drei Atmosphären beträgt.

Nun sind 10 Calorieen bei 2500° als umkehrbar verwandelbar in Calorie bei 4° und die mechanische Arbeit, die der Energie 9 Calorien äquivalent ist, anzusehen. Wenn daher alle 34,000 orieen, welche bei der Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff werden, bei der Temperatur von 2500 und keiner höheren er- ten werden konnten, so können wir die electromotorische Arbeit es vollkommenen electrochemischen Apparates, in welchem diese emente bei gewöhnlicher Temperatur und unter atmosphärischem uck verbunden oder getrennt werden, als neun Zehntel der 34,000 orieen ansehen, und die in dem Apparat entwickelte oder ver- auchte Wärme wird ein Zehntel der 34,000 Calorieen betragen⁴⁾. ies würde natürlich eine electromotorische [514] Kraft von neun

¹⁾ Vgl. Rühlmanns Handbuch der mechanischen Wärmetheorie II, 290.

²⁾ Comptes Rendus XLIV, 199; LXIV, 67.

³⁾ Pogg. Ann. CXXXI, 161. 1867.

⁴⁾ Diese Zahlen unterliegen keiner Correctur für den Atmosphärendruck, da die 4,000 Calorieen für die Verbrennung unter diesem Druck bestimmt worden sind..

Zehnteln des Betrages ergeben, welcher bei der Annahme erhalten wird, dass alle 34,000 Calorieen in electromotorische oder mechanische Arbeit umwandelbar seien. Nach allen Anzeichen ist aber die Schätzung von 2500° (als Temperatur, bei welcher wir alle Verbindungswärme erlangen können) bedeutend zu hoch ¹⁾, und wir müssen den theoretischen Betrag der zur Electrolyse des Wassers erforderlichen electromotorischen Kraft als erheblich unter neun Zehnteln des Betrages liegend ansehen, welchen wir unter der Voraussetzung berechnen, dass alle zum Vorgang erforderliche Energie von dem electromotorischen Agens geliefert werden muss.

Wesentlich derselbe Fall liegt bei der Electrolyse der Chlorwasserstoffsäure vor, welche wahrscheinlich ein typischeres Beispiel des Vorganges ist, als die Electrolyse des Wassers. Die Erscheinung der Dissociation ist gleichfalls deutlich und beginnt bei viel tieferen Temperaturen, da mehr als die Hälfte des Gases bei 1400° C. dissociirt ist ²⁾. Die Wärme, welche durch die Verbindung der Chlorwasserstoffsäure mit Wasser entwickelt wird, namentlich mit Wasser, welches bereits eine erhebliche Menge Chlorwasserstoff enthält, kann wahrscheinlich überhaupt nur bei verhältnissmässig niederen Temperaturen erhalten werden. Dies deutet darauf hin, dass der theoretische Werth der zur Electrolyse dieser Säure nothwendigen electromotorischen Kraft (d. h. die in einem umkehrbaren electrochemischen Apparat erforderliche electromotorische Kraft) sehr viel kleiner sein muss, als derjenige, welcher das Aequivalent aller der bei der Verbindung von Chlor, Wasserstoff und Wasser bei der Bildung des Electrolyts entwickelten Wärme in electromotorische Arbeit leisten könnte. Diese auf die Erscheinungen bei der unmittelbaren Verbindung dieser Stoffe ge-

¹⁾ Wenn die allgemein angenommenen Vorstellungen über das Verhalten der Gase bei hohen Temperaturen nicht ganz irrig sind, so ist es möglich, den allgemeinen Charakter eines Vorganges (welcher höchstens solche Schwierigkeiten bedingt, wie sie in theoretischen Erörterungen vernachlässigt werden) anzugeben, durch welchen Wasser in getrennte Massen von Sauerstoff und Wasserstoff ohne anderen Aufwand übergeführt werden kann, als der dem Energieunterschiede der Materie in den beiden Zuständen entsprechenden Wärme, die weit unterhalb 2500° geliefert werden kann. Die wesentlichsten Theile des Vorganges würden sein: (1) Verdampfung des Wassers und Erhitzung desselben auf eine Temperatur, wo ein erheblicher Theil dissociirt ist, (2) theilweise Trennung des Sauerstoffs und Wasserstoffs durch Filtration, (3) Abkühlung der beiden Gasmassen, bis der in ihnen enthaltene Dampf verdichtet ist. Eine kleine Rechnung ergiebt, dass bei einem stetigen Vorgang alle bei der Abkühlung der Produkte erhaltene Wärme zur Erhitzung neuer Wassermengen benutzt werden kann.

²⁾ Sainte-Claire Deville, Comptes Rendus, LXIV, 67.

gründete Annahme wird durch die Versuche von Herrn Favre unterstützt, welcher eine Wärmeabsorption in einer Zelle beobachtet hat, in welcher diese Säure der Electrolyse unterworfen wurde¹⁾. Die [515] electromotorische Arbeit ist demnach geringer gewesen, als die Zunahme der Energie in der Zelle.

In beiden Fällen der Verbindung in festen Verhältnissen, welche wir betrachtet haben, enthält die Verbindung mehr Entropie, als ihre Elemente und der Unterschied ist keineswegs gering. Dies scheint eher die Regel als die Ausnahme bei Verbindungen zu sein, welche weniger Energie haben, als ihre Bestandtheile. Doch würde es vortheilhaft sein, zu behaupten, dass dies eine unabänderliche Regel ist. Und wird ein Stoff durch einen andern in einer Verbindung ersetzt, so können wir grosse Verschiedenheiten in den Verhältnissen zwischen Energie und Entropie erwarten.

In einzelnen Fällen besteht ein schlagender Zusammenhang zwischen der electromotorischen Kraft einer Zelle und dem Verhältniss ihrer Energieabnahme zur Einheit der durchgegangenen Electricität bei constanter Temperatur. Ein bemerkenswerthes Beispiel dieses Zusammenhanges ist das Daniell'sche Element. Der Fall kann vielleicht als ein besonders bedeutsamer betrachtet werden, da es von allen allgemeiner gebräuchlichen Elementen die constanteste electromotorische Kraft hat und sich am meisten der Bedingung der Umkehrbarkeit annähert. Wenden wir unsere frühere Bezeichnungswiese (vgl. (691)) unter Ersatz der unendlich kleinen Unterschiede durch endliche auf die Bestimmungen von Favre²⁾ an, indem wir die Wärme in Calorien messen, so haben wir für jedes Äquivalent (32.6 Kilogramm) gelösten Zinks

$$(V'' - V') \mathcal{A}e = 24327 \text{ Cal.}, \mathcal{A}\epsilon = -25394 \text{ Cal.}, \mathcal{A}Q = -1067 \text{ Cal.}$$

Es ist zu bemerken, dass die durch die Zelle verrichtete electromotorische Arbeit um etwa 4 Procent kleiner ist, als die Energieverminderung in derselben³⁾. Der Werth von $\mathcal{A}Q$, welcher, wenn er negativ ist, die in der Zelle entwickelte Wärme bei sehr grossem äusserem Widerstand darstellt, wurde durch unmittelbare Messungen bestimmt, und scheint für den Widerstand in der Zelle nicht corrigirt

¹⁾ Vgl. *Mém. des Sav. Étrang.* (2) XXV, Nr. 1, p. 142 oder *Comptes rendus LXXIII*, 973. Die von Hrn. Favre erhaltenen Zahlen werden später im Zusammenhang mit anderen von derselben Natur mitgetheilt werden.

²⁾ Vgl. *Mém. Sav. Étr.* 1. c. S. 90; oder *Comptes R.* LXIX, 35, wo die Zahlen etwas abweichend sind.

³⁾ Ein Vergleich der Versuche verschiedener Physiker hat in einigen Fällen eine weit genauere Uebereinstimmung ergeben. Vgl. Wiedemann, *Galvanismus*, 2. Aufl. II, § 1117, 1118.

worden zu sein. Diese Correctur würde den Werth von $-\Delta Q$ vermindern und den von $(V''-V')$ Δe , welcher durch Subtraction von $-\Delta Q$ von Δe erhalten worden ist, erhöhen.

In der Groveschen Zelle scheint unter gewissen Bedingungen weder Wärme noch Kälte erzeugt zu werden. Denn Hr. Favre hat gefunden, dass je nach der Concentration der Salpetersäure unter Umständen Wärme und unter anderen Kälte entsteht¹⁾. Wird keine von beiden erzeugt, so ist natürlich [516] die electromotorische Kraft der Zelle genau gleich ihrem Energieverlust für die Einheit der durchgegangenen Electricitätsmenge. Jedoch ist ein solches Zusammenreffen viel weniger bedeutsam, als die Thatsache, dass ein Wärmeverbrauch beobachtet worden ist. Mit einer Säure, welche etwa $3\frac{1}{2}$ Mol. Wasser enthielt ($\text{HNO}^3 + 3\frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$), hat Hr. Favre gefunden

$$(V'' - V') \Delta e = 46781^{\text{cal.}}, \Delta e = -41724^{\text{cal.}}, \Delta Q = 4957^{\text{cal.}}$$

und mit einer Säure $\text{HNO}^3 + \frac{1}{2}\text{H}^2\text{O}$

$$(V'' - V') \Delta e = 49847^{\text{cal.}}, \Delta e = -52714^{\text{cal.}}, \Delta Q = -2867^{\text{cal.}}$$

Bei dem ersten Beispiel ist zu bemerken, dass die in der Zelle absorbirte Wärmemenge nicht gering ist, und dass die electromotorische Kraft nahezu ein Achtel höher ist, als aus der Energieveränderung in der Zelle erklärt werden könnte.

Auch in anderen Fällen, wo der chemische Vorgang sehr viel einfacher ist, hat er diese Wärmeabsorption beobachtet.

Für Electroden von Cadmium und Platin in Chlorwasserstoffsäure giebt der Versuch²⁾

$$(V'' - V') \Delta e = 9256^{\text{cal.}} \quad \Delta e = -8258^{\text{cal.}} \\ \Delta_{w,p} = -290^{\text{cal.}} \quad \Delta Q = 1288^{\text{cal.}}$$

In diesem Falle ist die electromotorische Kraft nahezu um ein Sechstel grösser, als aus der Energieverminderung in der Zelle nebst der äusseren gegen den Atmosphärendruck gethanen Arbeit erklärt werden kann.

Für Electroden von Zink und Platin in derselben Säure giebt eine Reihe von Versuchen³⁾

1) Mém. Sav. Étr. I. c. 93, oder Comptes Rendus LXIX, 37 und LXXIII, 893.

2) Comptes Rend. LXVIII, 1305. Die gesammte im ganzen Stromkreise (einschliesslich der Zelle) erhaltene Wärme, wenn alle electromotorische Arbeit in Wärme umgesetzt wird, wurde durch den unmittelbaren Versuch bestimmt. Diese Grösse, 7968 Cal., ist offenbar gleich $(V''-V') \Delta e - \Delta Q$, also gleich $-\Delta e + \Delta_{w,p}$ [vgl. (691)]. Der Werth von $(V''-V') \Delta e$ ergibt sich durch Zufügung von ΔQ , und der von $-\Delta e$ durch Zufügung von $-\Delta_{w,p}$, welcher leicht berechnet werden kann, nachdem man ihn für die Entwicklung von einem Kilogramm Wasserstoff ermittelt hat.

3) Ibid.

$$\begin{aligned} (V'' - V') \mathcal{A}e &= 16950^{\text{cal}} & \mathcal{A}e &= -16189^{\text{cal}} \\ \mathcal{A}W_p &= -290^{\text{cal}} & \mathcal{A}Q &= 1051^{\text{cal}} \end{aligned}$$

und eine spätere Reihe¹⁾

$$\begin{aligned} (V'' - V') \mathcal{A}e &= 16738^{\text{cal}} & \mathcal{A}e &= -17702^{\text{cal}} \\ \mathcal{A}W_p &= -290^{\text{cal}} & \mathcal{A}Q &= -674^{\text{cal}} \end{aligned}$$

Bei der Electrolyse der Salzsäure in einer Zelle mit porösen Zwischenwänden hat er gefunden²⁾

$$[517] \quad (V' - V'') \mathcal{A}e = 34825^{\text{cal}} \quad \mathcal{A}Q = 2113^{\text{cal}}$$

woraus

$$\mathcal{A}e - \mathcal{A}W_p = 36938^{\text{cal}}$$

Ein genauer Werth von $\mathcal{A}W_p$ lässt sich nicht angeben, da nicht mitgetheilt worden ist, welche Chlormenge sich als Gas entwickelt hat. Jedoch muss der Werth von $-\mathcal{A}W_p$ zwischen 290 und 580^{cal} liegen, und zwar wahrscheinlich näher dem ersteren Werth.

Der grosse Unterschied in den Ergebnissen der beiden Versuchreihen mit Electroden von Zink und Platin erklärt sich sehr natürlich durch die Annahme irgend welcher Unterschiede in den Bedingungen der Versuche, wie in dem Wassergehalt der Säuren oder in dem Umfange, in welchem die Substitution von Zink für Wasserstoff stattgefunden hat³⁾. Was für uns in all diesen Fällen zu bemerken wichtig ist, ist, dass es Umstände giebt, unter denen in einer galvanischen oder electrolytischen Zelle Wärme absorbiert wird, so dass die galvanische Zelle eine grössere electromotorische Kraft hat, als aus dem Energieverlust erklärt werden kann, und dass der Vorgang der Electrolyse weniger electromotorische Kraft beansprucht, als aus der Energiezunahme in der Zelle berechnet wird, — namentlich wenn die gegen den Druck der Atmosphäre gethane Arbeit in Betracht gezogen wird.

Es ist zu erwähnen, dass bei all diesen Versuchen die Grösse $\mathcal{A}Q$ (welche die kritische Grösse bezüglich unseres Punktes ist),

¹⁾ Mém. Sav. Etr. I. c. p. 145. | ²⁾ Ib. p. 142.

³⁾ Vielleicht sollte hervorgehoben werden, dass Hr. Favre in seiner ausführlichen Abhandlung, welche 1877 in den Mém. Sav. Etr. erschien, und welche wahrscheinlich von seinen Versuchsergebnissen diejenigen enthält, welche er als die wichtigsten und genauesten ansieht, die Wärmeabsorption in einer derartigen Zelle nicht erwähnt, und ebensowenig in der ähnlichen Zelle mit Cadmium. Dies scheint auf eine entschiedene Bevorzugung der späteren Versuche zu deuten, bei denen eine Wärmeentwicklung beobachtet worden ist. Was auch der Grund dieser Bevorzugung gewesen sein mag, so kann derselbe doch nicht die Bedeutung der in wiederholten Versuchen unmittelbar beobachteten Wärmeabsorption aufheben. Vgl. Comptes Rendus LXVIII, 1305.

durch unmittelbare Messung der von der Zelle absorbirten oder entwickelten Wärme, wenn diese sich allein im Calorimeter befand, bestimmt worden ist. Der Widerstand des Stromkreises wurde durch einen ausserhalb des Calorimeters angebrachten Rheostat so gross gemacht, dass der Widerstand der Zelle als verhältnissmässig unbedeutend angesehen wurde, und für denselben in keinem Falle eine Correction angebracht worden zu sein scheint. Abgesehen von dieser Fehlerquelle, welche in allen Fällen die in der Zelle absorbirte Wärme vermindern (oder die entwickelte Wärme vermehren) würde, muss der wahrscheinliche Fehler von ΔQ sehr klein im Verhältniss zu dem von $(V' - V'') \Delta e$ oder dem von Δe sein, welche im Allgemeinen durch den Vergleich [518] verschiedener calorimetrischer Messungen von viel grösseren Wärmemengen ermittelt worden sind.

Bei der Betrachtung der erwähnten Zahlen müssen wir dessen gedenken, dass, wenn Wasserstoff gasförmig entwickelt wird, der Vorgang bei weitem nicht umkehrbar ist. In einem vollkommenen electrochemischen Apparat würden dieselben Aenderungen in der Zelle einen weit erheblicheren Betrag von electromotorischer Arbeit entwickeln, oder viel weniger absorbiren. In jedem Falle würde der Werth von ΔQ viel grösser sein, als in einem unvollkommenen Apparat, und der Unterschied kann sich möglicherweise auf tausende von Calorien belaufen ¹⁾.

¹⁾ Ausser im Falle der Groveschen Zelle, wo die Reactionen sehr verwickelt sind, zeigt sich die Wärmeabsorption am deutlichsten bei der Electrolyse von Chlorwasserstoff. Der letztere Fall ist von Interesse, da der Versuch die aus dem Verhalten der Stoffe unter anderen Umständen gezogenen Schlüsse bestätigt. (Vgl. S. 402.) Ausser den oben erwähnten, die beobachtete Wärmeabsorption verkleinernden Umständen, soll der folgende erwähnt werden, welcher diesem Falle eigenthümlich ist.

Die Electrolyse wurde in einer Zelle mit poröser Zwischenwand durchgeführt, um die in der Flüssigkeit gelösten Gase Chlor und Wasserstoff an der gegenseitigen Berührung zu verhindern. Aus früheren Versuchsreihen war hervorgegangen (Mém. Sav. Etr. l. c. p. 131; Comptes Rendus LXVI, 1231), dass eine sehr beträchtliche Wärmemenge durch die Verbindung gelöster Gase entwickelt werden kann. In einer Zelle ohne Zwischenwand fand eine Wärmeentwicklung statt einer Absorption statt, welche zuweilen 5000 Cal. überstieg. Erfüllte demnach die poröse Zwischenwand nicht vollständig ihren Zweck, so konnte hierdurch der Werth von ΔQ nur vermindert werden.

Ein grosser Theil, wenigstens des Chlors scheint von der electrolytischen Flüssigkeit absorbirt worden zu sein. Es ist wahrscheinlich, dass ein geringfügiger Unterschied in den Versuchsumständen — eine Druckverminderung zum Beispiel — eine grössere Menge des Chlors als Gas hätte erscheinen lassen, ohne dass die electromotorische Kraft wesentlich beeinflusst worden wäre. Die Lösung des Chlors in Wasser zeigt einige Anomalien, und kann von verwickelten Reactionen begleitet

Es geschieht oft in einer galvanischen oder electrolytischen Zelle, dass ein an einer Electrode frei werdendes Gas theils als solches erscheint, theils von der electrolytischen Flüssigkeit, und theils von der Electrode absorbirt wird. In solchen Fällen wird eine geringe Veränderung der Umstände, welche die electromotorische Kraft nicht merklich beeinflusst, verursachen, dass das Jon ganz auf eine der drei erwähnten Arten ausgeschieden wird, wenn der Strom genügend schwach ist. Dies bedingt einen erheblichen [519] Unterschied in der Energiedifferenz der Zelle und die electromotorische Kraft kann sicherlich nicht aus dieser allein in allen Fällen berechnet werden. Die Correctur wegen der gegen den äusseren Druck geleisteten Arbeit, wenn das Jon als Gas in Freiheit gesetzt wird, hilft uns nicht dazu diese Unterschiede auszugleichen. Aus der genaueren Betrachtung geht hervor, dass diese Correction im Allgemeinen die Verschiedenheit vergrössern wird. Ebenso wenig tritt deutlich hervor, welchen von diesen Fällen wir als normal, und welchen als secundäre Vorgänge bedingend ansehen sollen¹⁾.

Sind überhaupt in einem Falle secundäre Vorgänge ausgeschlossen, so können wir erwarten, dass dies der Fall ist, wenn das Jon dem Stoffe nach identisch mit der Electrode ist, auf welcher es abgelagert wird, oder von welchem aus es sich in den Electrolyt begiebt. Aber selbst in diesem Falle entgehen wir der Schwierigkeit der verschiedenen Formen nicht, in welchen der Stoff erscheinen kann. Ist die Temperatur des Versuches gleich dem Schmelzpunkt eines Metalls, welches die Electrode und das Jon bildet, so wird eine kleine Aenderung der Temperatur veranlassen, dass das Jon im flüssigen oder im festen Zustande sich ausscheidet, oder, wenn der Strom umgekehrt verläuft, dass es aus einem festen oder flüssigen Körper austritt. Da

sein; jedenfalls scheint sie immer mit einer sehr beträchtlichen Wärmeentwicklung stattzufinden (vgl. Berthelot, C. R. LXXVI, 1514). Betrachten wir die Entwicklung von Chlor als Gas als den normalen Vorgang, so können wir annehmen, dass der Wärmeverbrauch in der Zelle durch das Zurückbleiben des Chlors in der Lösung bedeutend vermindert worden ist.

Unter gewissen Umständen wird bei der durch Electrolyse verdünnten Salzsäure Sauerstoff entwickelt. Es scheint dies nicht in einigem Umfange bei den betrachteten Versuchen der Fall gewesen zu sein. Insofern dies aber eingetreten ist, können wir es als einen Fall der Electrolyse des Wassers ansehen. Die Bedeutung der That- sache, dass Wärme absorbirt worden ist, wird hierdurch nicht beeinflusst.

¹⁾ Es ist zu bemerken, dass wir beim Gebrauch der Formeln (694) und (696) keinen Unterschied zwischen primären und secundären Vorgängen zu machen haben. Die einzige Einschränkung der Allgemeinheit dieser Formeln bezieht sich auf die Umkehrbarkeit des Vorganges, und diese Einschränkung gilt nicht für (646).

hierdurch eine erhebliche Aenderung im Energieunterschied bedingt wird, so erhalten wir verschiedene Werthe ober- und unterhalb des Schmelzpunktes des Metalls, wenn wir nicht auf die Aenderung der Entropie Rücksicht nehmen. Der Versuch deutet nicht auf solche Unterschiede hin¹⁾ und nehmen wir Rücksicht auf die Aenderungen der Entropie, wie in Gleichung (694) so ist einleuchtend, dass kein solcher Unterschied vorhanden zu sein braucht, da die Glieder $\frac{d\varepsilon}{de}$ und $t \frac{d'_{\varepsilon}}{de}$ beide [520] vom dem gleichen Unterschiede abhängig sind, nämlich der Schmelzwärme eines electrochemischen Aequivalents des Metalls. Wenn thatsächlich solche Unterschiede vorhanden wären, so würde es leicht sein, Anordnungen zu erfinden, bei welchen die von einem Metall beim Uebergange aus dem flüssigen Zustande in den festen entwickelte Wärme in electromotorische und daher mechanische Arbeit ohne weiteren Aufwand umgewandelt werden könnte.

Diese Beispiele werden wohl genügend sein, die Nothwendigkeit zu erweisen, dass bei der Bestimmung der electromotorischen Kraft galvanischer oder electrolytischer Zellen andere Dinge zu berücksichtigen sind, als die Energieänderung allein, (wenn die Temperatur als constant bleibend angenommen wird), oder nur corrigirt in Bezug auf die von äusseren Kräften oder der Schwere verrichtete Arbeit. Die durch (693), (694) und (696) dargestellten Beziehungen können auf eine kürzere Form gebracht werden.

Setzen wir, wie auf S. 106

$$\psi = \varepsilon - t_{\varepsilon},$$

so haben wir für jede constante Temperatur

$$d\psi = d\varepsilon - td'_{\varepsilon}$$

und für einen vollkommenen electrochemischen Apparat, dessen Temperatur constant erhalten wird,

¹⁾ Hr. Raoult hat mit einem galvanischen Element experimentirt, welches eine Electrode von Wismuth in Berührung mit wismuthhaltiger Phosphorsäure enthielt (vgl. C. R. LXVIII, 643) da dies Metall beim Schmelzen 12.64 Calorieen für das Kilogramm oder 885 Calorieen für das Aequivalent (70 Kilogramm) erfordert, während ein Daniellsches Element etwa 24000 Calorieen electromotorischer Arbeit für ein Aequivalent des Metalls liefert, so musste der Uebergang vom festen zum flüssigen Zustande des Wismuths eine Aenderung der electromotorischen Kraft von 0.037 eines Daniellschen Elements bedingen. Bei Raoults Versuch zeigte sich aber kein plötzlicher Sprung der electromotorischen Kraft in dem Augenblick, wo das Wismuth seinen Aggregatzustand änderte. Thatsächlich verursachte eine Temperaturänderung von etwa 15° oberhalb zu etwa 15° unterhalb der Schmelztemperatur nur eine Aenderung der electromotorischen Kraft von 0.002 eines Daniellschen Elements. Versuche mit Blei und Zinn gaben ähnliche Resultate.

$$V'' - V' = - \frac{d\psi}{de} + \frac{W_g}{de} + \frac{W_r}{de} \quad (697)$$

und für jede beliebige Zelle, wenn die Temperatur gleichförmig und constant ist,

$$(V'' - V') de \leq - d\psi + dW_g + dW_r \quad (698)$$

In einer Zelle von gewöhnlichen Dimensionen ist die von der Schwere gethane Arbeit, und ebenso die Druckunterschiede in den verschiedenen Theilen der Zelle zu vernachlässigen. Wird der Druck wie die Temperatur gleichförmig und constant erhalten, und wir setzen wie auf S. 109

$$\zeta = \varepsilon - t\eta + pv,$$

wo p den Druck in der Zelle und v ihr Gesamtvolum (einschliesslich der Produkte der Electrolyse) bedeutet, so haben wir

$$d\zeta = d\varepsilon - td\eta + pdv$$

und für einen vollkommenen electrochemischen Apparat

$$V'' - V' = - \frac{d\zeta}{de} \quad (699)$$

sowie für jede Zelle

$$(V'' - V') de \leq - d\zeta. \quad (700)$$

