REVUE

AUS DEM INHALTE DER NATURWISSENSCHAFTLICHEN ABTHEILUNG

DES

„ORVOS-TERMÉSZETTUDOMÁNYI ÉRTESITŐ."

(MEDICINISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHE MITTHEILUNGEN)

ORGAN DER MEDIC. NATURWISS. SECTION DES SIEBENBÜRGISCHEN MUSEUMVEREINS.

X. Band. 1888. III. Heft.

ÜBER DIE ALLGEMEINHEIT DES ZWEITEN HAUPSATZES DER MECHANISCHEN WÄRMETHEORIE.

Von Professor Dr. Julius Farkas.

Im Clausius'schen Satze, dass zu umkehrbaren Prozessen incompensirte Verwandlungen nicht gehören können, werden nur jene Verwandlungen verstanden, welche in dem den Gegenstand des umkehrbaren Prozesses bildenden Systeme selbst geschehen. In der Wärmequelle und im allgemeinen ausserhalb des Systems, obzwar mit den Veränderungen desselben zusammenhängend, entstehende Verwandlungen sind darin nicht inbegriffen. Dies wird durch jene allgemein angenommene Voraussetzung ermöglicht, laut welcher jeder umkehrbare Prozess durch einen anderen aus isothermen und adiabatischen Componenten construirten mit beliebiger Genauigkeit ersetzbar ist; das zu Stande kommen eines solchen Prozesses aber macht ausserhalb des Systems selbst zu effektuirende Verwandlungen nicht zu seiner nothwendigen Bedingung. Namentlich ideale Wärmequellen von sehr grosser Capacität können auf isothermen Veränderungs-Componenten die Wärmeaufnahme oder Abgabe ohne bemerkenswerthe Verwandlungen bewerkstelligen. Wenn aber die umkehrbaren Veränderungen eines Systems derart sein können, dass sie für aus isothermen und adiabatischen Componenten zusammengesetzte mit beliebiger Annäherung, oder sogar durchaus nicht, betrachtet werden können, dann ist die notwendige Bedingung der in diesem System effektuirten Verwandlungen, dass im Zusammenhange mit ihnen auch ausserhalb des Systems endliche Verwandlungen zu Stande kommen. Insbesondere für ein solches System eine Wärmequelle zu bezeichnen, die mit verschwindend kleinwerthigen Verwandlungen ihre Aufgabe lösen und nebenbei auch wenigstens ideale Natürlichkeit haben sollen, ist gerade unmöglich.

Ich gehe von dem Standpunkte aus, dass solche veränderliche Systeme möglich sind, deren umkehrbare Veränderungen durch solche, welche aus isothermen und adiabatischen Componenten zusammengesetzt sind, nicht angenähert werden können und beabsichtige hier mich mit der thermodynamischen Untersuchung solcher hypothetischen Systeme zu befassen. Jene Systeme, deren umkehrbare Veränderungen als nach isothermen und adiabatischen Componenten fortschreitend nicht aufgefasst werden können, nenne ich zum Unterschiede nicht Carnot'sche Systeme. Diesen Nicht Carnot'schen Systemen beabsichtige ich eine solche möglichst weite Definition zu geben, die keinem Erfahrungsgesetze widerspricht, wie z. B. dem Clausius'schen Temperatur-Gesetze.

Weil die Schaar der Isothermen und jene der adiabatischen Wege bei nicht Carnot'schen Systemen zwei identische Schaare sind, so ist die allgemeine Form der hierher gehörenden Energie-Gleichung

$$dQ = C\,dT, \tag{1}$$

wo dQ dem Systeme zugeführtes positives oder negatives Wärme-Increment, C eine von der Temperatur und vorhandenen unabhängigen Parametern abhängige Function, T aber die Temperatur-Function, also zwischen gewöhnlichen Zustandsgrenzen mit grosser Annäherung die sogenannte absolute Temperatur bezeichnet.

Hier verschwindet, weil C auch von den Parametern als abhängig vorausgesetzt ist, jener zu den umkehrbaren Veränderungen gehörige Theil der Verwandlungswerthe nicht, der sich auf das System selbst bezieht. Insbesondere gehört zum umkehrbaren Kreis-Prozess im Umfange des Systems selbst keine andere Verwandlung, als die von Wärme in freie Energie oder von freier Energie in Wärme. Demzufolge, wenn das zu Stande kommen dieser Prozesse nicht nothwendigerweise der Bedingung unterworfen wäre, dass auch ausserhalb des Systems Verwandlungen stattfinden, so würde schon das Clausius'sche Temperatur-Gesetz uns nöthigen den Begriff solcher Systeme mit neuen Postulaten einzuschränken. Nichtdestoweniger würde sich dies als nothwendig erweisen, wenn als Wärmequelle solcher Systeme umkehrbare Kreisprozesse Carnot'scher Systeme in umkehrbarer Weise den Dienst leisten könnten. Aber auch diese Möglichkeit ist durch die mit (1) bezeichnete Gleichung ausgeschlossen, laut welcher die isothermen Veränderungen nicht Carnot'scher Systeme zugleich auch adiabatisch sind und so dieselben längs isothermer Componenten nicht fähig sind Wärme abzugeben oder aufzunehmen, wogegen Carnot'sche eben auf isothermen Componenten Wärmeaustausch zu lassen.

Aber die von aussen nicht umkehrbarer Weise stattfindende Wärmeaufnahme, oder nach aussen nicht umkehrbarer Weise stattfindende Wärmeausgabe des Systems, kann nur unter gewissen Bedingungen die im Systeme selbst sich nicht compensirenden Verwandlungen compensiren und diese Bedingungen sind nun als Erforderniss der Fortsetzung der Definition zu bestimmen.

Diesmal behandle ich nur die Volumenänderungen u. z. nur jene, welche von gleichmässigem Oberflächendruck begleitet sind.

Nicht umkehrbarer Weise stattfindende Aufnahme der Wärme von aussen oder Abgabe nach aussen geschehe, mittelst der oben erwähnten idealen Wärmequellen, d. h. welche die Carnot'schen Systemen ohne Verwandlungswerthe dienen können.

Diese auf nicht umkehrbarem Wege vor sich gehende Wärmemittheilung kann nur auf eine einzige Art geschehen, indem zwischen jenen idealen Wärmequellen und den nicht Carnot'schen Körpern Wärmeaustausch nur innerhalb endlicher Temperatur-Differenzen stattfindet; damit also im allgemeinen zwischen Carnot'schen und nicht Carnot'schen Körpern, bei beiden Umkehrbarkeit der Volum-Veränderung annehmend, die äussere Temperatur-Leitungsfähigkeit derselben solche Function ihrer Temperaturen sei, die vor dem Verschwinden der Temperatur-Differenz gegen Null convergirt. Diese Forderung widerspricht nur bedingt jener Annahme, dass das Temperatur-Gleichgewicht nur einerlei sein kann, folglich ist der Widerspruch nur ein scheinbarer.

Was nun aber die nähere Feststellung nothwendiger und genügender Bedingungen anbelangt, weil dies mit dem Wärmeleitungs-Problem im Zusammenhange steht, so wäre vor allem zu entscheiden, von was für einem Aggregatzustande könnte man a priori voraussetzen, dass seine Eigenschaften mit den in Gleichung (1) enthaltenen idealisirt werden können.

Diese Gleichung, angewendet auf gleichmässigem Oberflächen-Drucke entsprechende Volumenänderungen, verlangt in ihrer Unmittelbarkeit, dass die adiabatischen Volumenänderungen ohne Temperatur-Veränderungen geschehen sollen. Aus ihr aber können leicht Folgerungen deducirt werden, als, dass die zum constanten Volumen und constanten Drucke gehörenden spezifischen Wärmen erwähnter Körper gleich, ihre die Volumenänderungen begleitende latente Wärme verschwindend klein sein solle, demnach, wenn U die innere Energie, v das Volumen, p den Druck bedeutet, dass

$$\frac{\partial U(v,T)}{\partial T} = \frac{\partial U(p,T)}{\partial T} + p\frac{\partial v}{\partial T},$$

$$\frac{\partial U(v,T)}{\partial v} + p = o,$$

$$\frac{\partial U(p,T)}{\partial p} + p\frac{\partial v}{\partial p} = o,$$

sei, wobei zu bemerken ist, dass jede dieser drei Gleichungen eigentlich nur in anderer Form mit (1) identisch ist. Alle diese repräsentiren einzeln solche ideale Eigenschaften, gegen welche hauptsächlich die der festen Körper als convergirend betrachtet werden können.

Der allgemeine Ausdruck des zur Wärmeleitung fester Körper gehörenden Verwandlungswerthes kann direkt aufgeschrieben werden. Durch die auf der Richtung ϱ senkrechten Oberfläche $d\sigma$ während der Zeit dt hindurchgehende Wärmemenge ist

$$d\,q = -\alpha \frac{\partial T}{\partial \varrho} d\sigma\ dt,$$

wobei α die innere Leitungsfähigkeit bezeichnet. Dieser Elementar-Ausdruck, der die Basis der Fourier'schen Gleichung bildet, passt gerade zu unserem Fall, weil derselbe die unendliche Kleinheit der latenten Wärme der Ausdehnung bedingt. Die Temperatur T dieser Wärmemenge verringert sich am Wege $d\varrho$ auf den Werth

$$T_{,} = T + \frac{\partial T}{\partial \varrho} d\varrho,$$

also ist der Verwandlungswerth der Temperaturerniedrigung derselben

$$dq.\left(\frac{1}{T_{,}} - \frac{1}{T}\right) = \alpha \left(\frac{\partial T}{\partial \varrho}\right)^2 T^{-2}\ d\sigma\ d\varrho\ dt,$$

demzufolge in Bezug auf ein rechtwinkliges Coordinatensystem der Verwandlungswerth der inneren Leitung des ganzen Körpers sich ergibt

$$(2)\quad B = \int\!\mathfrak{S}\,\alpha \left[\left(\frac{\partial T}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial T}{\partial z}\right)^2\right] T^{-2}\ dx\ dy\ dz\ dt,$$

(ein Ausdruck, welchen Herr J. Bertrand in seiner „Thermodynamique" auf minder elementarem Wege zuerst zeichnete, wobei er ebenfalls nach Fourier-s Standpunkt vorgehend, die bekannte Neumann-sche Correction ausser Acht lässt und so die Gleichheit der zweiartigen spezifischen Wärmen annimmt.) Die eine Integration bezieht sich auf das Volumen des Körpers, die andere auf die Zeit. Mit der Voraussetzung, dass die Wärmequelle des Körpers jene erwähnte ideale Wärmequelle constanter Temperatur sei, welche mit sämmtlichen Punkten der Oberfläche des Körpers in leitender Verbindung stehen soll, ist, wenn die Temperatur jener Wärmequelle mit T_0 bezeichnet wird, der zur äusseren Leitung gehörende Verwandlungswerth offenbar

$$(3) \qquad K = \pm \, ^{\alpha}\sigma \int S \frac{\partial T}{\partial n} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) d\sigma \, dt,$$

wobei, n nach aussen gerichtete Normale beteutend, das obere oder untere Vorzeichen zu gebrauchen ist, jenachdem der Körper erwärmt oder erkältet, d. h. jenachdem $T_0 > T$ oder $T_0 < T$ ist. Die eine Integration bezieht sich auf die Oberfläche des Körpers, die andere auf die Zeitdauer des Wärmedurchganges; α_σ bezeichnet die innere Leitungsfähigkeit in den der Oberfläche angrenzenden Elementar-Schichten und ist in Hinsicht auf jedes Flächen-Element als gleichwerthig vorausgesetzt.

Wenn wir wollen, dass der Körper wenigstens mit sehr grosser Annäherung in umkehrbarer Weise Zustandsänderung erleiden solle, dann müssen wir seine Wärme-Aufnahme oder Abgabe folgendermassen bewerkstelligen: 1) zerlegen wir den durch den Körper auszuführenden Kreisprozess in sehr kleine adiabatische Componenten und in Componenten constanter spezifischen Wärme. Dies ist immer möglich, denn einerseits hängt die spezifische Wärme ausser von der Temperatur auch von einer anderen unabhängigen Veränderlichen z. B. vom Volumen ab, anderseits aber ist der adiabatische Process zugleich auch isotherm. 2) Umgeben wir den Körper auf Componenten constanter spezifischer Wärme nacheinander mit solchen idealen Wärmequellen constanter Temperatur, deren Temperatur-Unterschied bezüglich der Anfangs-Temperatur des Körpers wenigstens in jedem einzelnen Falle genügen soll, um die nöthige Wärmeübertragung zu bewirken. 3) Gelegentlich eines jeden Wärmemittheilungs-Prozesses soll jene (streng genommen unendliche) Zeit als gewärtig angesehen werden, nach deren Abfluss sich die in Bewegung gesetzte Temperatur-Mehrfachheit ausgegliechen hat. Demnach sind im Integral K bezüglich der Zeit genommenen Integrations-Grenzen sehr nahe, im Integral B sehr weit. Vom Standpunkte ausgehend, dass die Temperatur der Wärmequelle in jedem einzelnen Falle eben um die nohtwendige Differenz die jeweilige Temperatur des Körpers übertrifft und diese im allgemeinen von Fall zu Fall, d. h. von Componente zu Componente genommene veränderliche Differenz mit ε bezeichnend, ist der angenäherte Verwandlungswerth der äusseren Leitung auf einer Componente constanter spezifischer Wärme nach (3)

$$\triangle K = \pm \frac{a}{\sigma} \frac{\partial T}{\partial n} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T + \varepsilon} \right) \sigma \triangle t,$$

wobei das obere oder untere Vorzeichen Geltung findet, jenachdem ε positiv oder negativ ist. Hier bedeutet $\triangle t$ zum durchgange erforderliche sehr kleine Zeit, σ aber die Oberfläche des Körpers. Indem aber

$$\frac{a}{\sigma} \frac{\partial T}{\partial n} \sigma \triangle t$$

nichts anderes ist, als eine auf $c =$ const. Componente aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge, so kann dies demzufolge gemäss der Gleichung (1) mit $c \triangle T$ substituirt werden und es wird

$$\triangle K = \pm c \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T + \varepsilon} \right) \triangle T.$$

Auf den ganzen Prozess ausgebreitet, indem zugleich aus Rücksicht vollkomener Präcision $\triangle T$ als unendlich klein vorausgesetzt ist, wird

$$(4) \qquad K = \pm \int \frac{c dT}{T} \mp \int \frac{c\, d\, T}{T + \varepsilon}.$$

Was nun den Verwandlungswerth B anbelangt, diesbezüglich ist es leicht einzusehen, dass dieser, zufolge der Reduction auf unendlich kleine Componenten, verschwindet, so dass (4) den zur Wärmeleitung gehörenden gesammten Verwandlungswerth repräsentirt, wenn die Volum-Veränderung des Körpers in umkehrbarer Weise bewerkstelligt wird.

Beziehen wir diesen Ausdruck auf einen unendlich kleinen Kreisprozess, der durch zwei zu einander unendlich nahen adiabatischen (und zugleich also isothermen) Linien von endlicher Länge und durch zwei unendlich kurzen Linien constanter spezifischer Wärme definirt ist. Die Temperaturen mit T und $T + dT$, die Werthe der spezifischen Wärme mit c' und c'', die entsprechenden ε Werthe mit ε' und $-\varepsilon''$ bezeichnend, ferner voraussetzend, dass dT ein positiver Zuwachs sei, dass $c' > c''$ und dass der Sinn, in welchem der Prozess geführt wird, derlei ist, welcher der Überführung von Wärme in freie Energie entspricht, so erscheint der mit (4) bezeichnete Aus druck, wie folgt:

$$K = \left[c'\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T+\varepsilon'}\right) + c''\left(\frac{1}{T-\varepsilon''} - \frac{1}{T}\right)\right] dT.$$

Der Verwandlungswerth des zur Volumenänderung gehörenden Prozeses ist

$$N = -\frac{c'-c''}{T} dT,$$

was hier zusammenfällt mit dem Verwandlungswerthe, welcher der Überführung von Wärme in freie Energie entspricht.

Damit das Clausius'sche Temperatur-Gesetz nicht verletzt werde, ist es nothwendig, dass

$$K + N \geqq o$$

sei, also, wenn ε, welches mittelst c und T Werthen gewiss bestimmbar ist, jenachdem es positiv oder negativ ist (d. h. jenachdem der Körper Wärme aufnimmt oder abgibt) die Form

$$\varphi(c,T) \text{ oder } -\psi(c,T)$$

erhält, muss bei beliebigen innerhalb des Giltigkeits-Kreises der Gleichung (1) gelegenen Werthen von c' und c'', wenn nur $c' > c''$ ist,

$$\text{(5)} \qquad \frac{T + \varphi(c', T)}{T - \psi(c'', T)} \geqq \frac{c'}{c''}$$

sein. Unter dieser Bedingung erhält dann der Verwandlungswerth jedes hierher gehőrenden Kreisprozesses wenigstens zur Genüge in den mit ihm nothwendiger Weise verbundenen äusseren Verwandlungen die Compensation, denn der hier verwendete unendlich kleine Kreisprozess bildet ja ein allgemeines additives Element eines endlichen Kreisprozesses.

Am Ende eines auf offener Linie geführten Prozesses ist auch der Zustand des Körpers ein anderer und auch dieser Zustandsänderung entspricht ein Verwandlungswerth. Indem wir naturgemäss genöthigt waren die zur Zustandsänderung des Körpers gehörende Verwandlugswerthe hinsichtlich der Kreisprozesse (durch welche der Körper in seinen anfänglichen Zustand zurückkehrt, also definitive keine Zustandsänderung erleidet) als Verschwindend zu behandeln, so erscheint der zu irgend welcher reversiblen Zustandsänderung des Körpers gehörige Verwandlungswerth als eine durch den Anfangs- und Endzustand bestimmte Function, das heisst als Function der Zustandsargumente. Bezeichne S die zu bestimmende Entropie des Körpers. Ich behaupte, dass die Veränderung derselben längs einer unendlich kurzen Linie constanter spezifischen Wärme zwischen den Werthen

$$\frac{c\,d\,T}{T+\varphi\ (c,T)} \text{ und } \frac{c\,d\,T}{T-\psi\ (c,T)}$$

fallen muss, in welchen $d\ T$ als positiver Zuwachs vorausgesetzt wurde, und man hat

$$(6) \qquad \frac{c}{T+\varphi\ (c,T)} < \frac{\partial S\ (c,T)}{\partial T} < \frac{c}{T-\psi\ (c,T)}.$$

Der Verwandlungswerth der Wärmezuleitung bei wachsender Temperatur ist jetzt nämlich

$$\frac{cdT}{T} - \frac{cdT}{T+\varphi},$$

der zur entgegengesetzt gerichteten Veränderung gehörige aber

$$\frac{cdT}{T-\psi} - \frac{cdT}{T}.$$

Im ersten Falle ist die Summe der Entropieänderung und des Verwandlungswerthes der Volumenänderung

$$\frac{\partial S}{\partial T}dT - \frac{cdT}{T},$$

im zweiten Falle

$$\frac{cdT}{T} - \frac{\partial S}{\partial T}dT.$$

Also im ersten Falle

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} - \frac{c}{T+\varphi}\right) d\,T,$$

im zweiten Falle

$$\left(\frac{c}{T-\varphi} - \frac{\partial S}{\partial T}\right) dT$$

der ganze Verwandlungswerth. Beide haben positiv zu sein, wodurch die Nothwendigkeit des Ausdrucks (6) gezeigt ist. Aber die unter

(6) gemachte Einschränkung der Definition der zum Körper gehörenden Entropie ist zugleich auch genügend, denn während einerseits jeder hieher gehörende reversible Prozess als aus isothermen Componenten und aus solchen von constanter spezifischen Wärme zusammengesetzt angesehen werden kann, verändern anderseits die isothermen Prozesse, indem sie zugleich auch adiabatische sind, die Entropie des Körpers nicht. Wir haben aber in Folge der Constanz, welche auf einer isothermen Linie der Entropie S zukommt

$$\frac{\partial S}{\partial c} = O.$$

Die einfachste Hypothese, welcher gemäss zugleich (5) und (6) erfüllt werden kann, wäre, dass

$$\frac{c}{T+\varphi\ (c,T)} \text{ und } \frac{c}{T-\psi\ (c,T)}$$

nur von der Temperatur abhängen sollen. Bezeichnen wir dieselben mit $\varphi(T)$ und $\psi(T)$. Indem wir noch bedenken, dass S bloss eine Function der Temperatur sein kann, können wir die Ausdrücke (5) und (6) zu dem folgenden vereinigen:

$$\varphi(T) < \frac{dS(T)}{dT} < \psi(T). \tag{7}$$

Da hier die Entropie des Körpers und der Verwandlungswerth, welcher der Überführung von Wärme in mechanische Energie oder von mechanischer Energie in Wärme entspricht, nicht zusammen fallen, und in der That der Quotient $d\,Q:T$ kein vollständiges Differential vorstellt, so ist die Nothwendigkeit einer wenigstens theoretischen Einschränkung der Allgemeinheit des zweiten Hauptsatzes offenbar.