

Funktionentheoretische Vorlesungen

von Dr. **Heinrich Burkhardt**,

o. ö. Professor an der Techn. Hochschule München

Zwei Bände. Geh. 22 M. 60 Pf., geb. 28 M. 60 Pf.

Erster Band

I. Heft. **Algebraische Analysis**

Zweite, durchgeseh. u. vermehrte Aufl. Mit Fig. im Text.
XI, 196 S. Geh. 5 M. 60 Pf., geb. 7 M. 60 Pf.

II. Heft. **Einführung in die Theorie der analytischen Funktionen einer komplexen Veränderlichen**

Vierte, durchgesehene Auflage. Mit zahlr. Fig. im Text.
XII, 228 S. Geh. 7 M., geb. 9 M.

Zweiter Band

Elliptische Funktionen

Zweite, durchgesehene u. verb. Aufl. Mit zahlr. Fig. im Text.
XVI, 384 S. Geh. 10 M., geb. 12 M.

„Als Antwort auf die Frage nach den Werken, die ein Kandidat vor der Prüfung studiert hat, erhält der Professor regelmäßig die Titel der Burkhardtschen Schriften genannt. Und sie verdienen solche Verbreitung, weil sie einfach und klar abgefaßt sind und dennoch auf einem mäßigen Raume eine Fülle tiefen Inhalts bringen. Durch sie wird der Anfänger befähigt, in die neuen Erscheinungen der mathematischen Literatur mit Verständnis einzudringen.“

Jahrbuch über die Fortschritte der Mathematik.

Forschung und Studium

Eine Sammlung mathematischer Monographien für Studierende

von Dr. **Gerhard Kowalewski**,

Prof. an der Deutschen Universität zu Prag.

Heft 1: **Das Integral und seine geometrischen Anwendungen**

Mit Fig. IV, 86 S. Geh. 3 M.

„Das erste Heft bringt die moderne Behandlung der einfachen und der Doppelintegrale, und es wird darin z. B. die Transformation der Doppelintegrale in völlig strenger und doch ziemlich einfacher Weise erledigt.“

Jahrbuch über die Fortschritte der Mathematik.

Vorlesungen über die Elemente der graphischen Statik

von Dr. **Friedrich Schur**,

Prof. an der Univ. Straßburg,

herausgegeben unter Mitwirkung von **W. Vogt**

VIII, 219 S. Geh. 7 M., geb. 9 M.

Das Buch ist aus langjähriger Vorlesungspraxis an der Technischen Hochschule zu Aachen und Karlsruhe hervorgegangen. Will es daher einerseits den jungen Techniker mit der graphischen Behandlung der ebenen Statik bekannt und durch praktische Beispiele vertraut machen, so soll es andererseits den Mathematiker in die graphische Statik als geometrische Disziplin einführen.

VORLESUNGEN
ÜBER
THERMODYNAMIK

VON

DR. MAX PLANCK
PROFESSOR DER THEORETISCHEN PHYSIK
AN DER UNIVERSITÄT BERLIN.

FÜNFTE AUFLAGE.

MIT FÜNF FIGUREN IM TEXT.



LEIPZIG
VERLAG VON VEIT & COMP.

1917



Vorwort zur ersten Auflage.

Die erste Anregung zur Abfassung des vorliegenden Buches empfing ich durch mehrfach an mich ergangene Aufforderungen, meine in das Gebiet der Thermodynamik fallenden Abhandlungen gesammelt herauszugeben bzw. zu einer zusammenfassenden Darstellung zu verarbeiten. Wenn auch das erstere Verfahren als das einfachere näher gelegen hätte, zumal ich keine Veranlassung gefunden habe, an dem in meinen bisherigen Arbeiten befolgten Gedankengang etwas Wesentliches zu ändern, so entschied ich mich doch für eine neue Überarbeitung des ganzen Stoffes, einmal aus dem Grunde, weil mir daran lag, manche in dem knappen Stil einiger Abhandlungen etwas kurz geratenen allgemeinen Überlegungen und Beweise ausführlicher und verständlicher zu gestalten, hauptsächlich aber deshalb, weil sich auf diese Weise Gelegenheit bot, mittels einer entsprechenden Erweiterung des behandelten Themas das ganze Gebiet der Thermodynamik in eine einheitliche Darstellung zusammenzufassen. Hierdurch ist dem Werke allerdings der Charakter einer Forschungsarbeit genommen und ihm mehr derjenige eines Lehrbuches gegeben, bestimmt zur Einführung in das Studium der Thermodynamik für jeden, der einen Anfängerkurs in Physik und Chemie durchgemacht hat und mit den Elementen der Differential- und Integralrechnung vertraut ist.

Immerhin glaube ich nicht, daß mit diesem Buche meine früheren Publikationen über denselben Gegenstand ganz überflüssig geworden sind. Denn abgesehen davon, daß dort die Darstellung in gewissem Sinne ursprünglicher gehalten ist, finden sich auch manche Einzelheiten der vorgetragenen Theorie dort noch ausführlicher entwickelt als in der hier gebotenen umfassenderen Behandlung zulässig erscheint. Um daher dem Leser in einzelnen Fällen einen Vergleich oder ein Zurückgehen auf die ursprüngliche Form zu erleichtern, ist am Schluß des Buches ein Verzeichnis meiner bisherigen thermodynamischen Schriften aufgeführt, und jeder derselben ein Hinweis auf diejenigen Stellen dieses Buches beigegeben, in welchen das gleiche Thema behandelt ist.

Die in den beispielsweise durchgeführten Anwendungen der Theorie benutzten Zahlenwerte stammen fast alle aus den Originalarbeiten; nur einige durch häufige Messungen bestimmte

Größen sind tabellarischen Zusammenstellungen, namentlich denen in F. KOHLRAUSCHS Leitfaden der praktischen Physik, entnommen. Doch unterlasse ich nicht hervorzuheben, daß die benutzten Einzelzahlen, bei aller angewendeten Sorgfalt, doch bei weitem nicht denselben Grad von kritischer Sichtung erfahren haben, wie die mitgeteilten Sätze und Ableitungen allgemeineren Inhalts.

In der bisherigen Entwicklung der Thermodynamik lassen sich deutlich drei voneinander verschiedene Methoden der Forschung unterscheiden. Die erste greift am tiefsten hinein in das Wesen der betrachteten Vorgänge, sie wäre daher, wenn sie sich exakt durchführen ließe, jedenfalls als die vollkommenste zu bezeichnen. Nach ihr wird die Wärme bedingt durch bestimmte Bewegungen der als diskrete Massen gedachten chemischen Moleküle und Atome, die für gasförmige Körper verhältnismäßig einfache Eigenschaften haben, während sie sich für feste und flüssige Körper bisher nur in rohen Zügen angeben lassen. Diese kinetische Theorie hat seit ihrer Begründung durch JOULE, WATERSTON, KRÖNIG und CLAUSIUS besonders durch MAXWELL und BOLZMANN wesentliche Erweiterung und Vertiefung erfahren, scheint aber in ihrer weiteren Entwicklung auf vorläufig unüberwindliche Hindernisse zu stoßen, die nicht nur in der hochgradig komplizierten mathematischen Durchführung der angenommenen Hypothesen, sondern vor allen Dingen in prinzipiellen, hier nicht näher zu erörternden Schwierigkeiten bei der mechanischen Deutung der thermodynamischen Hauptsätze begründet sind.

Derartige spezielle Schwierigkeiten vermeidet eine zweite, namentlich von HELMHOLTZ ausgebildete, Methode der Thermodynamik, indem sie sich auf die wichtigste Voraussetzung der mechanischen Wärmetheorie beschränkt, daß Wärme auf Bewegung beruht, dagegen auf ein Spezialisieren der Vorstellungen von der Natur dieser Bewegungen zunächst grundsätzlich verzichtet. Dieser Standpunkt ist sicherer als der vorige, er gewährt auch die volle philosophische Befriedigung, die die mechanische Naturauffassung überhaupt liefert, aber der Halt, den er bietet, ist bis jetzt nicht breit genug, um darauf eine Theorie im einzelnen aufzubauen. Alles, was man von ihm ausgehend erreichen kann, ist die Bestätigung einiger allgemeiner schon anderweitig direkt aus der Erfahrung abgeleiteter Gesetze.

Am fruchtbarsten hat sich bisher eine dritte Behandlung der Thermodynamik erwiesen. Diese Methode unterscheidet sich von den beiden zuerst besprochenen wesentlich dadurch, daß sie die mechanische Natur der Wärme nicht in den Vordergrund stellt, sondern, indem sie sich bestimmter Annahmen über das Wesen der Wärme ganz enthält, statt dessen direkt von einigen sehr allgemeinen Erfahrungstatsachen, hauptsächlich von den sogenannten beiden Hauptsätzen der Wärmelehre, ausgeht. Daraus ergeben sich dann auf rein logischem Wege eine große Reihe neuer Sätze der Physik und Chemie, die sich weitgehender Anwendungen fähig gezeigt und bis jetzt überall ausnahmslos bewährt haben.

Diese letzte, mehr induktive, Behandlungsart, welche im vorliegenden Werke ausschließlich benutzt ist, entspricht wohl am besten dem heutigen Stande der Wissenschaft, sie ist aber kaum als die abschließende zu betrachten, sondern wird wahrscheinlich künftig einmal einer mechanischen oder vielleicht auch einer elektromagnetischen Betrachtungsweise Platz machen müssen. Denn wenn es auch eine Zeitlang Vorteil gewähren mag, die einzelnen Wirkungen der Natur: Wärme, Bewegung, Elektrizität usw. zunächst als qualitativ verschieden voneinander einzuführen und die Frage nach ihrer etwaigen Wesensgemeinschaft zu unterdrücken, so wird doch unser durch die Entdeckung des Prinzips der Erhaltung der Energie so mächtig gefördertes Streben nach einer einheitlichen Naturanschauung, sei es auf mechanischer oder auf anderer Grundlage, sich niemals auf die Dauer zurückhalten lassen; würde doch schon heute ein Zurücktreten von der Annahme der Wesensgleichheit aller physikalischen Vorgänge gleichbedeutend sein mit dem Verzicht auf das Verständnis einer Reihe bereits erkannter Gesetzmäßigkeiten zwischen verschiedenen Gebieten der Natur. Dann werden selbstverständlich die hier aus den beiden Hauptsätzen der Wärmelehre abgeleiteten Ergebnisse nicht erschüttert werden, sondern es werden nur diese beiden Sätze nicht mehr selbstständig eingeführt, sondern ihrerseits aus anderen noch allgemeineren Sätzen abgeleitet werden. Es ist aber bis jetzt die Zeit noch nicht abzusehen, in welcher der weite Weg zu diesem Ziel zurückgelegt werden kann.

Berlin, im April 1897.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Die zahlreichen und wertvollen Untersuchungen, durch welche seit dem Erscheinen der ersten Auflage dieses Buches die Thermodynamik bereichert worden ist, haben, besonders auf dem Gebiete der physikalischen Chemie, die Fülle der bekannten Tatsachen erheblich vermehrt, ohne jedoch die Grundlagen der Theorie irgendwie zu verändern. Da nun dies Buch hauptsächlich der Darstellung der letzteren gewidmet ist, und die speziellen hier gegebenen Anwendungen mehr den Charakter von Erläuterungsbeispielen besitzen, so glaubte ich von einer Neubearbeitung des Stoffes ganz absehen zu dürfen und habe mich darauf beschränkt, einzelne numerische Daten zu verbessern und im übrigen nur die allgemeineren Gedankengänge sorgfältig nachzuprüfen. Dabei habe ich eine Reihe von kleinen Änderungen und Zusätzen zweckmäßig gefunden, deren manche mir von wissenschaftlichen Bekannten und Fachgenossen freundlichst nahegelegt wurden. Ein Teil derselben ist schon in die autorisierte englische Übersetzung von Dr. A. OGG (London, Longmans Green and Co.) aufgenommen worden. —

Im Hinblick auf den Schlußpassus im Vorwort zur ersten Auflage sei mir noch die Bemerkung verstattet, daß die Theorie der Wärme auf dem dort angedeuteten Wege in der Zwischenzeit, wie mir scheint, einen bemerkenswerten Schritt vorwärts getan hat. Die neueren Forschungsergebnisse auf dem Gebiete der Wärmestrahlung, bei deren Erwähnung ich hier nur auf die Namen W. WIEN, F. PASCHEN, O. LUMMER und E. PRINGSHEIM, H. RUBENS und F. KURLBAUM hinweisen möchte, haben nämlich immer deutlicher erkennen lassen, daß, ebenso wie der erste Hauptsatz der Thermodynamik nur eine Seite des universalen Prinzips der Erhaltung der Energie bildet, so auch der zweite Hauptsatz, das Prinzip der Vermehrung der Entropie, keine selbständige Bedeutung besitzt, sondern sich seinem vollen Inhalt nach verstehen lassen wird, wenn man seine Wurzel, entsprechend der von CLAUSIUS und MAXWELL begründeten und dann namentlich von L. BOLTZMANN weiter gebildeten Auffassung, in den bekannten Sätzen der Wahrscheinlichkeitsrechnung sucht. Danach ist die Entropie irgend eines natürlichen Zustandes, abgesehen von einer additiven willkürlich bleibenden Konstanten,

ganz allgemein gleich dem natürlichen Logarithmus der „Wahrscheinlichkeit“ des betreffenden Zustandes, multipliziert mit einer universellen Konstanten von der Dimension einer Energie dividiert durch eine Temperatur, welche auf Erg und Celsiusgrad bezogen den Wert $1,35 \cdot 10^{-16}$ besitzt. Eine nähere Besprechung dieser Beziehung, welche tiefer als bisher in die Erkenntnis der Molekularevorgänge sowohl, wie auch der Strahlungsgesetze hineinführt, würde jedoch den von vornherein ausdrücklich festgelegten Rahmen des vorliegenden Werkes überschreiten und ist daher nicht in dasselbe aufgenommen worden, zumal ich dieselbe in einem besonderen Buche zu behandeln gedenke. —

In den Bezeichnungen habe ich gegenüber der ersten Auflage eine Änderung insofern vorgenommen, als in Übereinstimmung mit den inzwischen veröffentlichten Vorschlägen des Wissenschaftlichen Ausschusses der Deutschen Physikalischen Gesellschaft für die Temperatur an Stelle des HELMHOLTZschen θ das CLAUDIUSsche T , und für Prozesse, die bei konstantem Druck verlaufen, die Benennung „isobar“ statt „isopiestic“ eingeführt worden ist.
Berlin, im Januar 1905.

Vorwort zur dritten Auflage.

Der Plan der Darstellung und die Anordnung des Stoffes ist auch in der neuen Auflage beibehalten. Doch finden sich in ihr, abgesehen von einer abermaligen Revision sämtlicher numerischer Daten, durch das ganze Buch verstreut eine Anzahl neuer, größerer oder kleinerer, Erläuterungen und Zusätze, deren Zweckmäßigkeit mir durch irgend einen äußeren Anlaß nahe gelegt wurde. Von derartigen Stellen erwähne ich hier beispielsweise das Gesetz der übereinstimmenden Zustände, die Definition des Molekulargewichts, den Beweis des zweiten Hauptsatzes, die charakteristische thermodynamische Funktion, die Theorie des JOULE-THOMSON-Effekts, die Verdampfung von Flüssigkeitsgemischen. Weitere Anregungen werde ich stets mit besonderem Dank entgegennehmen.

Eine sachliche Erweiterung von prinzipieller Bedeutung aber bildet die Einführung des im Jahre 1906 von W. NERNST aufgestellten Wärmetheorems. Wenn dieser Satz, wie es bis jetzt den Anschein hat, sich nach allen Richtungen hin be-

währen sollte, so wäre damit die Thermodynamik um ein Prinzip bereichert, dessen Tragweite, nicht nur in praktischer, sondern auch in molekulartheoretischer Hinsicht, noch gar nicht abzusehen ist.

Um den wesentlichen Inhalt dieses neuen Theorems ganz rein, in einer für die experimentelle Prüfung möglichst geeigneten Form darstellen zu können, ist es aber nach meiner Meinung notwendig, seine Bedeutung für die atomistische Theorie, die noch keineswegs klar gestellt ist, einstweilen ganz aus dem Spiele zu lassen; und dieser Standpunkt entspricht gerade der auch sonst überall in diesem Buche befolgten Methode. Andererseits habe ich dem Theorem, um seine Anwendungen so einfach wie umfangreich zu gestalten, eine möglichst weitgehende Fassung geben zu sollen geglaubt, und bin dabei, nicht nur in der Form, sondern auch inhaltlich, über die von NERNST selber gegebene noch etwas hinausgegangen. Ich erwähne diesen Punkt auch an dieser Stelle, weil die Möglichkeit im Auge zu behalten ist, daß, wenn die weitergehende Fassung sich nicht bewähren sollte, die ursprüngliche NERNSTSche deswegen doch möglicherweise zu Recht bestehen bleiben könnte.

Berlin, im November 1910.

Vorwort zur vierten Auflage.

In der neuen Auflage sind nur einige wenige Ungenauigkeiten und Druckfehler verbessert worden.

Berlin, im Juli 1912.

Vorwort zur fünften Auflage.

Für die fünfte Auflage habe ich den ganzen Inhalt des Buches wieder einmal überarbeitet, insbesondere den Abschnitt über das NERNSTSche Wärmetheorem, welches inzwischen, und zwar in seiner am weitesten gehenden Fassung, überall ausnahmslos Bestätigung gefunden hat und somit jetzt wohl in den sicheren Besitzstand der Theorie übergegangen ist. Seine atomistische Bedeutung, welche in den engen Beziehungen zur Quantenhypothese ihren Ausdruck findet, kann freilich im Rahmen des vorliegenden Werkes selbstverständlich nicht gewürdigt werden.

Berlin, im März 1917.

Der Verfasser.

Inhalt.

	Seite
Erster Abschnitt. Grundtatsachen und Definitionen	1
Erstes Kapitel. Temperatur	1
Zweites Kapitel. Molekulargewicht	21
Drittes Kapitel. Wärmemenge	31
Zweiter Abschnitt. Der erste Hauptsatz der Wärmetheorie . . .	38
Erstes Kapitel. Allgemeine Formulierung	38
Zweites Kapitel. Anwendungen auf homogene Systeme	45
Drittes Kapitel. Anwendungen auf nichthomogene Systeme . .	67
Dritter Abschnitt. Der zweite Hauptsatz der Wärmetheorie . . .	77
Erstes Kapitel. Einleitung	77
Zweites Kapitel. Beweis	87
Drittes Kapitel. Allgemeine Folgerungen	107
Vierter Abschnitt. Anwendungen auf spezielle Gleichgewichtszustände	125
Erstes Kapitel. Homogenes System	125
Zweites Kapitel. System in verschiedenen Aggregatzuständen	138
Drittes Kapitel. System von beliebig vielen unabhängigen Bestandteilen (Komponenten)	178
Viertes Kapitel. Gasförmiges System	214
Fünftes Kapitel. Verdünnte Lösungen	229
Sechstes Kapitel. Absoluter Wert der Entropie. Theorem von NERNST	268
Verzeichnis der thermodynamischen Schriften des Verfassers . . .	289

Erster Abschnitt.

Grundtatsachen und Definitionen.

Erstes Kapitel. Temperatur.

§ 1. Der Begriff „Wärme“ entspringt aus derjenigen Sinnesempfindung, die uns bei der direkten Berührung eines Körpers unmittelbaren Aufschluß über den Unterschied zwischen Warm und Kalt liefert. Ein quantitatives, wissenschaftlich brauchbares Maß für den Wärmezustand eines Körpers läßt sich aber aus der unmittelbaren Empfindung, die nur qualitative und je nach den äußeren Umständen veränderliche Resultate ergibt, nicht ableiten. Man benutzt zu diesem Zweck eine andere Erscheinung die erfahrungsgemäß bei allen Körpern gleichzeitig mit der Erwärmung auftritt, wenn der äußere Druck konstant bleibt, und die den Vorteil einer genauen Messung darbietet: die Volumenänderung. Bei den meisten Substanzen ist mit der Erwärmung eine Volumenvergrößerung verbunden. Sonach läßt sich nicht bloß durch direkte Berührung, sondern auch durch eine rein mechanische Beobachtung, und zwar durch letzteres Mittel in viel feinerem Grade, entscheiden, ob ein Körper wärmer oder kälter wird. Auch läßt sich genau angeben, wenn ein Körper einen früher einmal innegehabten Wärmezustand wiederum einnimmt.

§ 2. Wenn zwei Körper, die sich sehr verschieden warm anfühlen, z. B. eine erhitzte Metallmasse und kaltes Wasser, in Berührung gebracht werden, so findet man immer, daß der wärmere sich abkühlt, der kältere sich erwärmt, bis zu einer gewissen Grenze, wo jede Veränderung aufhört. Dann sagt man mit einem aus der Mechanik übertragenen Sprachgebrauch: die beiden Körper stehen im Wärmegleichgewicht. Ein solches Wärmegleichgewicht tritt erfahrungsgemäß schließlich immer

ein, auch wenn nicht zwei, sondern beliebig viele verschieden warme Körper in beliebige wechselseitige Berührung miteinander gebracht werden. Hieraus folgt sogleich der wichtige Satz: Wenn ein Körper A mit zwei anderen Körpern B und C im Wärmeleichgewicht steht, so stehen auch B und C unter sich im Wärmeleichgewicht. Verbindet man nämlich die Körper A, B, C hintereinander zu einem Ringe, so daß jeder der drei Körper die beiden andern berührt, so besteht nach der Voraussetzung an den Berührungsstellen (AB) und (AC) Wärmeleichgewicht, folglich auch an der Stelle (BC) ; denn sonst würde überhaupt kein allgemeines Wärmeleichgewicht möglich sein, was der durch den vorigen Satz angegebenen Erfahrung widerspräche.

§ 3. Hierauf beruht die Möglichkeit, den Wärmezustand irgend zweier Körper B und C zu vergleichen, ohne sie direkt miteinander in Berührung zu bringen. Man bringt nämlich jeden einzeln mit dem als Meßinstrument dienenden, zunächst beliebig ausgewählten Körper A zusammen (z. B. einem in ein enges Rohr ausmündenden Quecksilbervolumen) und kann so durch jedesmalige Beobachtung des Volumens von A entscheiden, ob B und C im Wärmeleichgewicht stehen oder nicht, bez. welcher von beiden Körpern der wärmere ist. Den Wärmezustand des Körpers A und somit auch jedes mit A im Wärmeleichgewicht befindlichen Körpers kann man einfach definieren durch das Volumen von A , oder auch, wie gewöhnlich, durch die Differenz des Volumens von A und eines nach Willkür fixierten „Normalvolumens“, nämlich desjenigen Volumens, welches der Körper A einnimmt, wenn er sich mit schmelzendem Eis unter Atmosphärendruck im Wärmeleichgewicht befindet. Ist die Einheit dieser Volumendifferenz so gewählt, daß sie gleich 100 wird, wenn sich A mit dem Dampfe siedenden Wassers unter Atmosphärendruck im Wärmeleichgewicht befindet, so heißt sie die Temperatur (in Celsiusgraden) in bezug auf den Körper A als thermometrische Substanz. Zwei Körper von gleicher Temperatur stehen also immer im Wärmeleichgewicht, und umgekehrt.

§ 4. Die Temperaturangaben zweier verschiedener thermometrischer Substanzen stimmen, außer bei 0° und bei 100° , im allgemeinen niemals überein, weshalb in der bisherigen Definition der Temperatur noch eine große Willkür herrscht. Dieselbe

kann hier nur bis zu einem gewissen Grade beseitigt werden, nämlich durch die Benutzung der Erfahrung, daß die verschiedenen Gase, besonders die schwer kondensierbaren, wie Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Kohlenoxyd und alle sogenannten Edelgase, als thermometrische Substanzen innerhalb eines beträchtlichen Temperaturbereichs eine fast vollkommene, für die meisten Messungen genügende Übereinstimmung in den Temperaturangaben liefern. Ja noch mehr: auch die absolute Größe der Ausdehnung ist bei allen diesen Gasen insofern die nämliche, als gleiche Volumina derselben sich bei gleicher Erwärmung immer um gleichviel ausdehnen, konstanten äußeren Druck vorausgesetzt. Der Betrag dieser Ausdehnung ist für eine Erwärmung von 0° auf 1° etwa der 273. Teil des Volumens. Da nun endlich auch der Einfluß des äußeren Druckes auf das Volumen eines dieser Gase durch ein sehr einfaches Gesetz dargestellt wird, so ist der Schluß gestattet, daß diese Regelmäßigkeiten auf einer besonders einfachen Konstitution dieser Substanzen beruhen, und daß es daher rationell ist, die von ihnen angegebene gemeinschaftliche Temperatur als Temperatur schlechthin zu definieren. Es müssen also die Angaben aller anderen Thermometer auf das Gasthermometer reduziert werden.

§ 5. Bei Genauigkeitsanforderungen, für welche die Übereinstimmung in den Angaben der verschiedenen Gasthermometer nicht genügt, bleibt die Willkür in der Definition der Temperatur bestehen, da kein Grund vorliegt, ein bestimmtes Gas vor den anderen zu bevorzugen. Eine von den Eigenschaften einzelner Körper vollkommen unabhängige Definition der Temperatur, gültig für alle Wärme- und Kältegrade, wird erst möglich auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie (siehe unten § 160ff.). Bis dahin wird daher nur von solchen Temperaturen die Rede sein, welche durch das Gasthermometer mit hinreichender Schärfe definiert sind.

§ 6. Wir beschäftigen uns im folgenden vorwiegend mit homogenen isotropen Körpern von beliebiger Form, die im Innern gleichmäßige Temperatur und Dichte besitzen und einem gleichmäßigen überall senkrecht auf ihre Oberfläche wirkenden Druck unterworfen sind, folglich auch den nämlichen Druck nach außen hin ausüben. Von Oberflächenerscheinungen sehen wir dabei ab. Der Zustand eines solchen Körpers ist bestimmt durch seine

chemische Natur, seine Masse M , sein Volumen V und seine Temperatur t . Alle anderen Eigenschaften des Zustandes sind also von den angegebenen in bestimmter Weise abhängig, vor allem der Druck, welcher gleichmäßig im ganzen Innern herrscht und ebenso nach außen hin wirkt. Der Druck p wird gemessen durch die Kraft, welche auf die Flächeneinheit der Oberfläche wirkt, also im C.G.S.-System durch Dynen pro Quadratcentimeter, wobei ein Dyn die Kraft ist, welche der Masse eines Gramms in einer Sekunde die Geschwindigkeit von einem Zentimeter in der Sekunde erteilt.

§ 7. In der Praxis mißt man gewöhnlich den Druck in Atmosphären, es soll daher hier der Wert einer Atmosphäre im absoluten C.G.S.-System berechnet werden. Der Druck einer Atmosphäre ist die Kraft, welche eine Quecksilbersäule von 0° C, 76 cm Höhe und 1 qcm Querschnitt durch ihr Gewicht auf ihre Grundfläche ausübt, wenn sie an einem Orte von der geographischen Breite 45° aufgestellt ist. Der letzte Zusatz ist notwendig, weil das durch die Erdanziehung bedingte Gewicht sich mit dem Orte ändert. Das Volumen der Quecksilbersäule beträgt 76, ihre Masse, durch Multiplikation des Volumens mit der Dichte des Quecksilbers bei 0° , $76 \cdot 13,596$; daher ihr Gewicht, durch Multiplikation der Masse mit der Beschleunigung der Schwere an einem Orte von 45° Breite:

$$76 \cdot 13,596 \cdot 980,6 = 1013250 \frac{\text{dyn}}{\text{cm}^2} \text{ oder } \frac{\text{g}}{\text{cm sec}^2}.$$

Dies ist also der Druck einer Atmosphäre im absoluten C.G.S.-System. Würde man als Krafteinheit nicht ein Dyn, sondern, wie es früher in der Mechanik üblich war, das Gewicht eines Gramms an einem Orte von der geographischen Breite 45° benutzen, so würde der Druck einer Atmosphäre betragen: $76 \cdot 13,596 = 1033,3$.

§ 8. Da der Druck des betrachteten Körpers offenbar nur von seiner inneren Beschaffenheit, nicht aber von seiner äußeren Form und seiner Masse abhängt, so folgt, daß p außer von der Temperatur nur von dem Verhältnis der Masse M zum Volumen V , d. h. von der Dichte, abhängt, bez. von dem umgekehrten Verhältnis, dem Volumen der Masseneinheit:

$$\frac{V}{M} = v.$$

welches wir, wie üblich, als das spezifische Volumen des Körpers bezeichnen. Es existiert also eine bestimmte, jeder Substanz eigentümliche Beziehung:

$$p = f(v, t),$$

welche die Zustandsgleichung der Substanz genannt wird. Die Funktion f besitzt für Gase stets positive, für flüssige und feste Körper unter Umständen auch negative Werte.

§ 9. Ideale Gase. Am einfachsten gestaltet sich die Form der Zustandsgleichung für diejenigen Substanzen, welche wir oben § 4 zur Definition der Temperatur benutzt haben und die, insofern sie übereinstimmende Temperaturangaben liefern, als „ideale“ oder „vollkommene“ Gase bezeichnet werden. Wird nämlich die Temperatur konstant gehalten, so ist nach dem Gesetz von BOYLE (MARIOTTE) das Produkt aus Druck und spezifischem Volumen konstant:

$$p v = \vartheta, \quad (1)$$

wobei ϑ , außer von der Natur des Gases, allein von der Temperatur t abhängt.

Wenn aber der Druck konstant gehalten wird, so ist nach der Definition § 3 die Temperatur proportional der Differenz des jeweiligen Volumens v und des Normalvolumens: v_0 , d. h.

$$t = (v - v_0) P, \quad (2)$$

worin P nur vom Druck p abhängt. Hierbei ist nach Gleichung (1)

$$p v_0 = \vartheta_0, \quad (3)$$

wenn ϑ_0 den Wert bezeichnet, den die Temperaturfunktion ϑ für $t = 0$ annimmt.

Endlich benutzen wir noch die ebenfalls schon oben, § 4, angeführte Erfahrung, daß der Betrag der Ausdehnung bei einer Erwärmung von 0° auf 1° für alle idealen Gase der nämliche Bruchteil α (etwa $= \frac{1}{273}$) des Volumens bei 0° ist. (Gesetz von GAY LUSSAC.) Setzt man also $t = 1$, so wird $v - v_0 = \alpha v_0$, und die Gleichung (2) geht über in:

$$1 = \alpha v_0 P. \quad (4)$$

Durch Elimination von P , v_0 und v aus den Gleichungen (1), (2), (3), (4) ergibt sich die Temperaturfunktion:

$$\vartheta = \vartheta_0 (1 + \alpha t),$$

also linear abhängig von der Temperatur, und die Zustandsgleichung (1) wird:

$$p = \frac{p_0}{v_0} (1 + \alpha t).$$

§ 10. Diese Gleichung nimmt eine wesentlich einfachere Form an, wenn man den im § 3 willkürlich festgesetzten Nullpunkt der Temperatur um $\frac{1}{\alpha}$ Grad verschiebt, indem man den Schmelzpunkt des Eises nicht $= 0^\circ$, sondern $= \frac{1}{\alpha}$ (etwa $= 273^\circ$) setzt. Schreibt man nämlich:

$$t + \frac{1}{\alpha} = T$$

(absolute Temperatur), und setzt zur Abkürzung die Konstante $\alpha p_0 = C$, so wird die Zustandsgleichung:

$$(5) \quad p = \frac{C}{v} \cdot T = C \cdot \frac{M}{V} \cdot T.$$

Die Einführung der absoluten Temperatur kommt offenbar im Grunde nur darauf hinaus, daß man die Temperatur nicht, wie in § 3, durch eine Volumendifferenz, sondern durch das Volumen selbst mißt.

Die naheliegende Frage nach der physikalischen Bedeutung des Nullpunkts der absoluten Temperatur ist offenbar dahin zu beantworten, daß die absolute Temperatur Null diejenige Temperatur darstellt, bei welcher ein ideales Gas in einem endlichen Volumen den Druck Null, oder unter einem endlichen Druck das Volumen Null besitzt. Für wirkliche Gase hat aber dieser Satz keine Bedeutung, da dieselben bei gehöriger Abkühlung merkliche Abweichungen voneinander, also auch vom idealen Zustand zeigen. Inwieweit ein wirkliches Gas auch bei mittleren Temperaturänderungen von dem idealen Verhalten abweicht, kann natürlich erst dann geprüft werden, wenn die Definition der Temperatur von der Bezugnahme auf eine spezielle Substanz unabhängig gemacht worden ist. (Vgl. § 5.)

§ 11. Die für die Natur eines idealen Gases charakteristische Konstante C ist bestimmt, wenn man für irgendein Wertepaar von T und p , z. B. 0°C und Atmosphärendruck, das spezifische Volumen v des Gases kennt, und zwar verhalten sich offenbar für verschiedene Gase, bei derselben Temperatur und demselben Druck genommen, die Werte der Konstanten C wie

die spezifischen Volumina v , oder umgekehrt wie die Dichten $\frac{1}{v}$. Man kann also sagen: Bei derselben Temperatur und demselben Druck genommen stehen die Dichten aller idealen Gase in unveränderlichen Verhältnissen. Man charakterisiert daher oft auch ein Gas durch das konstante Verhältnis seiner Dichte zu der Dichte eines Normalgases bei demselben Druck und derselben Temperatur (spezifische Dichte in bezug auf Luft oder auf Wasserstoff). Bei 0° C ($T = 273$) und 1 Atmosphäre Druck ist die Dichte von:

Wasserstoff	0,00008988	$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Sauerstoff	0,0014291	$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$
Stickstoff	0,0012507	
„Atmosphärischer“ Stickstoff	0,0012567	
Luft	0,0012928	
Argon	0,0017809	

woraus die entsprechenden Werte von C in absolutem Maß leicht zu berechnen.

Durch die Zustandsgleichung einer Substanz lassen sich alle Fragen nach dem Verhalten der Substanz in bezug auf beliebige Änderungen der Temperatur, des Volumens und des Druckes vollständig beantworten.

§ 12. Verhalten bei konstantem Druck. (Isobare oder isopiestiche Änderungen.) Ausdehnungskoeffizient heißt das Verhältnis der Zunahme des Volumens bei Erwärmung um 1° zu dem Volumen bei 0° C , d. h. die Größe: $\frac{V_{T+1} - V_T}{V_0}$, wofür man, da das Volumen sich in der Regel verhältnismäßig langsam mit der Temperatur ändert, auch $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \cdot \frac{1}{V_0}$ setzen kann. Für ein ideales Gas ist nach der Zustandsgleichung (5) $V_{T+1} - V_T = \frac{CM}{p}$ und $V_0 = \frac{CM}{p} \cdot 273$, also der Ausdehnungskoeffizient des Gases: $\frac{1}{273} = \alpha$.

§ 13. Verhalten bei konstantem Volumen. (Isochore oder isopykne oder isostere Änderungen.) Spannungskoeffizient heißt das Verhältnis der Zunahme des Druckes bei Erwärmung um 1° zu dem Druck bei 0° C , d. h. die Größe: $\frac{p_{T+1} - p_T}{p_0}$ oder

$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \cdot \frac{1}{p_0}$. Für ein ideales Gas ist nach der Zustandsgleichung (5) $p_{T+1} - p_T = \frac{CM}{V}$ und $p_0 = \frac{CM}{V} \cdot 273$, also der Spannungskoeffizient des Gases: $\frac{1}{273}$, gleich dem Ausdehnungskoeffizienten α .

§ 14. Verhalten bei konstanter Temperatur. (Isotherme Änderungen.) Elastizitätskoeffizient heißt das Verhältnis einer unendlich kleinen Zunahme des Druckes zu der dadurch bedingten Kontraktion der Volumeneinheit, d. h. die Größe: $dp : \left(-\frac{dV}{V}\right) = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot v$. Für ein ideales Gas ist nach der Zustandsgleichung (5)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = -\frac{CT}{v^2},$$

und daher der Elastizitätskoeffizient des Gases:

$$\frac{CT}{v} = p, \text{ also gleich dem Druck.}$$

Der reziproke Wert des Elastizitätskoeffizienten, nämlich das Verhältnis einer unendlich kleinen Kontraktion der Volumeneinheit zu der entsprechenden Druckvermehrung, also $-\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \cdot \frac{1}{v}$, heißt Kompressibilitätskoeffizient.

§ 15. Die drei Koeffizienten, welche das Verhalten einer Substanz bei isobaren, isochoren und isothermen Änderungen kennzeichnen, sind nicht unabhängig voneinander, sondern, für jede beliebige Substanz, durch eine feste Beziehung verknüpft. Durch Differentiation der Zustandsgleichung ergibt sich nämlich allgemein:

$$dp = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T dv,$$

wobei, wie üblich, der angefügte Index diejenige Variable bezeichnet, welche bei der Differentiation konstant zu halten ist. Setzt man nun $dp = 0$, so erhält man die Bedingung, welche für eine isobare Änderung zwischen den Differentialen dT und dv gilt, also entsprechend geschrieben:

$$(6) \quad \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = -\frac{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v}{\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T}.$$

Man kann daher für jeden Zustand einer Substanz eine der drei Größen: Ausdehnungskoeffizient, Spannungskoeffizient, Kompressibilitätskoeffizient, aus den beiden anderen berechnen. Nehmen wir z. B. Quecksilber bei 0° C und Atmosphärendruck. Der Ausdehnungskoeffizient (§ 12) ist:

$$\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \frac{1}{v_0} = 0,00018.$$

Der Kompressibilitätskoeffizient (§ 14) ist, bezogen auf Atmosphären:

$$-\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \frac{1}{v_0} = 0,0000039.$$

Also nach (6) der Spannungskoeffizient (§ 13), bezogen auf Atmosphären:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = -\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T \cdot \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p = \frac{\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p}{-\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T} = \frac{0,00018}{0,0000039} = 46,$$

d. h. um Quecksilber bei der Erwärmung von 0° auf 1° auf konstantem Volumen zu erhalten, bedarf es einer Druckzunahme von 46 Atmosphären.

§ 16. Mischungen idealer Gase. Wenn verschiedene beliebig große Quantitäten eines und desselben Gases von gleicher Temperatur und gleichem Druck, welche anfangs durch Scheidewände getrennt sind, mittels plötzlicher Beseitigung derselben in Berührung gebracht werden, so ist und bleibt selbstverständlich das Volumen des gesamten Systems gleich der Summe der Einzelvolumina. Wenn aber die in Berührung gebrachten Gase verschiedener Natur sind, so zeigt die Erfahrung, daß auch dann, bei konstant gehaltener gleichmäßiger Temperatur und gleichmäßigem Druck, das Gesamtvolumen dauernd gleich der Summe der ursprünglichen Einzelvolumina bleibt, obwohl sich gleichzeitig ein langsamer Mischungsvorgang, die Diffusion, vollzieht, der erst dann sein Ende erreicht, wenn die Zusammensetzung der Mischung in jedem Raumteil überall die nämliche, d. h. die Mischung physikalisch homogen geworden ist.

§ 17. Man kann sich das entstandene Gemisch von vornherein in zweierlei Weise konstituiert denken. Entweder könnte man annehmen, daß bei der Vermischung jedes einzelne Gas sich in unwahrnehmbar viele kleine Teile spaltet, deren

jeder aber sein Volumen und seinen Druck unverändert beibehält, und daß diese kleinen Teile der verschiedenen Gase sich bei der Diffusion nebeneinandermengen, ohne sich gegenseitig zu durchdringen; dann hätte auch nach beendigter Diffusion jedes Gas im ganzen noch sein altes Volumen (Partialvolumen) und alle Gase hätten denselben gemeinsamen Druck. Oder aber — und diese Auffassung wird sich weiterhin (§ 32) als die allein berechtigte erweisen — man kann annehmen, daß die Einzelgase sich auch in ihren kleinsten Volumteilen verändern und durchdringen, daß also nach beendigter Diffusion jedes Einzelgas, soweit man überhaupt noch von einem solchen reden kann, das Volumen des ganzen Gemisches einnimmt und demzufolge unter einem geringeren Druck als früher steht. Wir wollen die Drucke, die den einzelnen Gasen zuzuschreiben wären, wenn sie, jedes für sich allein, das ganze Volumen der Mischung einnehmen würden, ihre sog. „Partialdrucke“, berechnen.

§ 18. Bezeichnet man die einzelnen Gase durch angefügte Zahlenindizes, während Temperatur T und Druck p ohne Index gelassen werden, so ist vor Beginn der Diffusion nach der Zustandsgleichung (5):

$$p = \frac{C_1 M_1 T}{V_1}, \quad p = \frac{C_2 M_2 T}{V_2} \dots$$

Das Gesamtvolumen:

$$V = V_1 + V_2 + \dots$$

bleibt nach § 16 durch die Diffusion unverändert. Da nun nach beendigter Diffusion jedem einzelnen Gas das ganze Volumen V zugeschrieben wird, so sind dann die Partialdrucke nach der Gleichung (5) und nach den letzten Gleichungen:

$$(7) \quad p_1 = \frac{C_1 M_1 T}{V} = \frac{V_1}{V} p, \quad p_2 = \frac{C_2 M_2 T}{V} = \frac{V_2}{V} p \dots$$

Durch Addition ergibt sich:

$$(8) \quad p_1 + p_2 + \dots = \frac{V_1 + V_2 + \dots}{V} p = p,$$

das Gesetz von DALTON, welches besagt, daß in einer homogenen Gasmischung der Druck gleich ist der Summe der Partialdrucke aller einzelnen Gase. Gleichzeitig sieht man, daß

$$(9) \quad p_1 : p_2 : \dots = V_1 : V_2 : \dots = C_1 M_1 : C_2 M_2 : \dots$$

d. h. die Partialdrucke der Einzelgase stehen in demselben Ver-

hältnis wie die Volumina, welche die Gase vor der Diffusion hatten, bez. wie die Partialvolumina, welche die Gase nach der im § 17 zuerst geschilderten Auffassung in der Mischung einnehmen würden.

§ 19. Die Zustandsgleichung der Mischung lautet nach (8) und (7):

$$p = (C_1 M_1 + C_2 M_2 + \dots) \frac{T}{V} \quad (10)$$

$$p = \frac{C_1 M_1 + C_2 M_2 + \dots}{M} \cdot \frac{M}{V} \cdot T,$$

entspricht also ganz der Zustandsgleichung (5) eines idealen Gases, dessen charakteristische Konstante ist:

$$C = \frac{C_1 M_1 + C_2 M_2 + \dots}{M_1 + M_2 + \dots}. \quad (11)$$

Daher kann durch die Untersuchung der Zustandsgleichung niemals entschieden werden, ob ein ideales Gas chemisch einfach ist oder ob es eine Mischung verschiedener chemisch einfacher Gase bildet.

§ 20. Die Zusammensetzung einer Gasmischung definiert man entweder durch die Verhältnisse der Massen $M_1, M_2 \dots$ oder durch die Verhältnisse (9) der Partialdrucke $p_1, p_2 \dots$ bez. Partialvolumina $V_1, V_2 \dots$ der Einzelgase. Je nachdem spricht man entweder von Gewichtsprozenten oder von Volumenprozenten. Nehmen wir z. B. atmosphärische Luft, eine Mischung von Sauerstoff (1) und von „atmosphärischem“ Stickstoff (2).

Das Verhältnis der Dichten von Sauerstoff, atmosphärischem Stickstoff und Luft ist nach § 11

$$0,0014291 : 0,0012567 : 0,0012928 = \frac{1}{C_1} : \frac{1}{C_2} : \frac{1}{C}.$$

Unter Berücksichtigung der Beziehung (11)

$$C = \frac{C_1 M_1 + C_2 M_2}{M_1 + M_2}$$

berechnet sich hieraus das Verhältnis

$$M_1 : M_2 = \frac{C_2 - C}{C - C_1} = 0,3009,$$

d. h. 23,1% Sauerstoff und 76,9% Stickstoff nach Gewichtsprozenten. Dagegen das Verhältnis

$$C_1 M_1 : C_2 M_2 = p_1 : p_2 = V_1 : V_2 = \frac{C_1}{\frac{1}{C_1}} = \frac{C_2}{\frac{1}{C_2}} = 0,2649,$$

d. h. 20,9% Sauerstoff und 79,1% Stickstoff nach Volumenprozenten.

§ 21. Zustandsgleichung anderer Substanzen. Stellt schon für die bisher beispielsweise behandelten Substanzen die Zustandsgleichung idealer Gase nur eine, wenn auch bedeutende, Annäherung an die Wirklichkeit dar, so zeigen die anderen gasförmigen Körper, besonders diejenigen, die sich leicht kondensieren lassen, und die daher früher in die besondere Klasse der Dämpfe zusammengefaßt wurden, ein von den Eigenschaften idealer Gase deutlich abweichendes Verhalten, so daß für sie eine Modifikation der Zustandsgleichung eintreten muß. Dabei ist jedoch bemerkenswert, daß die Abweichungen von dem Verhalten idealer Gase um so geringer auszufallen pflegen, je kleiner die Dichte genommen wird, weshalb man im allgemeinen sagen kann, daß sich die gasförmigen Substanzen bei genügend geringer Dichte wie ideale Gase verhalten, und zwar auch bei beliebig tiefen Temperaturen. Die Zustandsgleichung beliebiger Gase und Dämpfe wird sich also als eine Verallgemeinerung derjenigen für ideale Gase darstellen müssen, welche für große Werte von v in die spezielle oben behandelte Form (5) übergeht.

§ 22. Von dem Sinn und der Größe der Abweichungen von dem idealen Gaszustand kann man sich auf graphischem Wege eine Vorstellung verschaffen, und zwar auf verschiedene Weise. Man kann z. B. eine „isothermische“ Kurve aufzeichnen, indem man für eine beliebige konstant gehaltene Temperatur T je zwei zusammengehörige Werte von v und p als Abszisse und Ordinate eines Punktes in einer Ebene auffaßt. Die Schar aller Isothermen liefert ein vollständiges Bild der Zustandsgleichung. Je mehr nun sich das Verhalten des betrachteten Gases dem idealen nähert, um so enger schließen sich die Isothermen an die gleichseitigen Hyperbeln an, welche die Koordinatenachsen zu Asymptoten haben. Denn für ein ideales Gas ist die Gleichung einer Isotherme: $p v = \text{konst.}$ Die Ab-

weichung von der Form dieser Hyperbel gibt also zugleich ein Maß für die Abweichung von dem idealen Gaszustand.

§ 23. Augenscheinlicher noch werden diese Abweichungen, wenn man die Isotherme in der Art zeichnet, daß nicht p , sondern das Produkt $p v$ als Ordinate, und als Abszisse etwa p erscheint. Für ein ideales Gas sind dann die Isothermen offenbar gerade, der Abszissenachse parallele Linien. Für die wirklichen Gase zeigt nun eine solche Linie ein allerdings flach verlaufendes Minimum, dessen Lage und Betrag natürlich von der Temperatur und von der Natur des Gases abhängt. Für kleinere Drucke (links vom Minimum) nimmt also das Volumen mit steigendem Druck schneller, für höhere Drucke (rechts vom Minimum) nimmt es mit steigendem Druck langsamer ab als bei idealen Gasen. Im Minimum selber ist die Kompressibilität gerade die eines idealen Gases. Beim Wasserstoff liegt das Minimum sehr weit links, und konnte nur bei sehr tiefen Temperaturen nachgewiesen werden.

§ 24. Die erste auch für den flüssigen Zustand brauchbare analytische Formulierung der verallgemeinerten Zustandsgleichung rührt her von VAN DER WAALS, der zugleich auch eine physikalische Erklärung für die Abweichungen vom idealen Gaszustand, vom Standpunkt der kinetischen Gastheorie aus, gegeben hat. Da wir uns hier von den Voraussetzungen der kinetischen Theorie frei halten wollen, haben wir es nur mit der VAN DER WAALSSchen Formel selber, als einem angenäherten Ausdruck der Tatsachen, zu tun. Sie lautet:

$$p = \frac{R T}{v - \beta} - \frac{\alpha}{v^2}, \quad (12)$$

wobei R , α und β Konstanten sind, die von der Natur der Substanz abhängen. Für große v geht die Gleichung in der Tat in die eines idealen Gases über; für kleine v und entsprechende T stellt sie die Zustandsgleichung der tropfbar flüssigen Substanz dar.

Wenn der Druck p in Atmosphären ausgedrückt und das spezifische Volumen v für $T = 273$ und $p = 1$ gleich 1 gesetzt wird, so ist nach VAN DER WAALS für Kohlensäure:

$$R = 0,00369 \quad \alpha = 0,00874 \quad \beta = 0,0023.$$

Da das Volumen von 1 g Kohlensäure bei 0°C und Atmo-

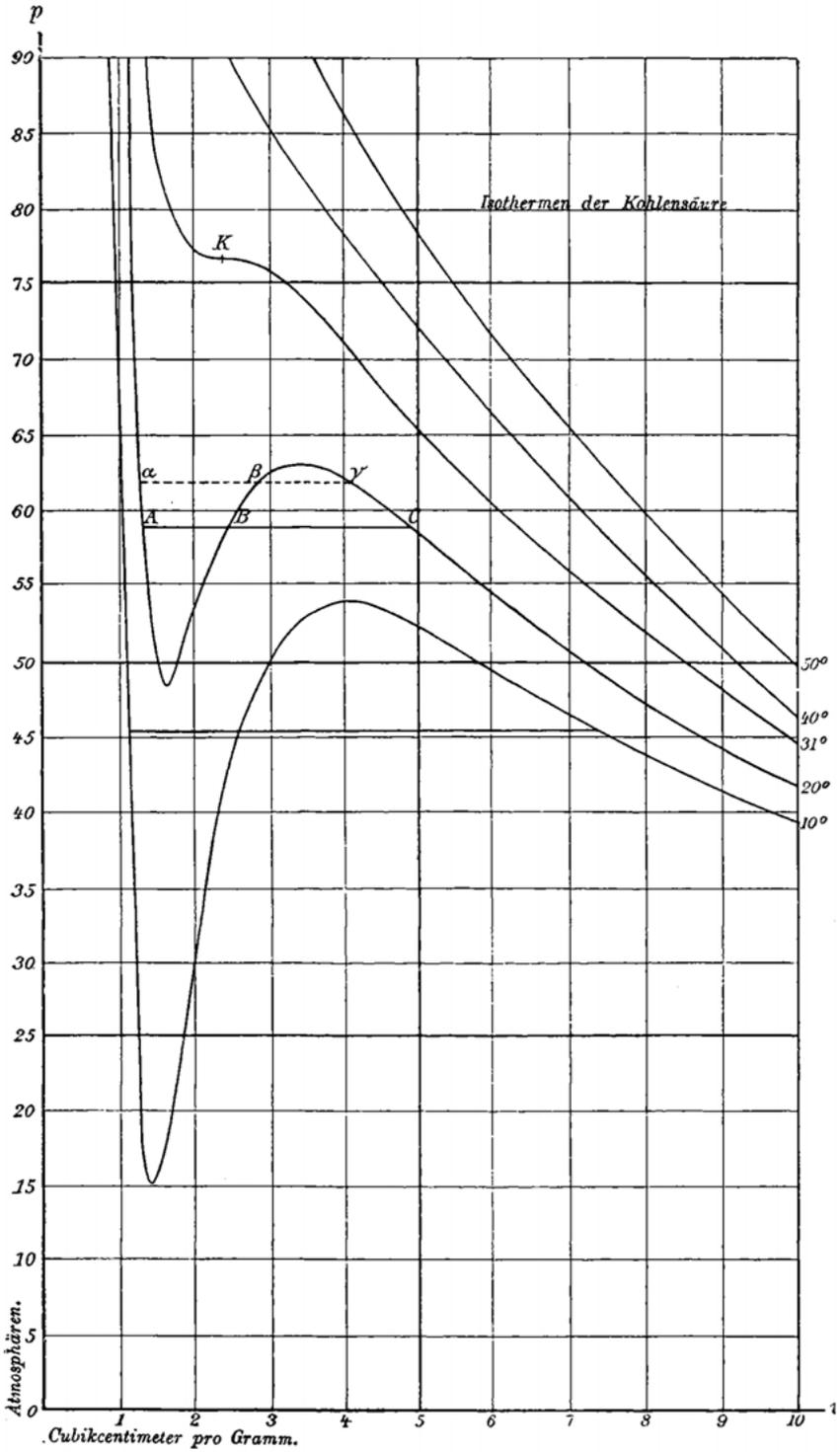


Fig. 1. Isothermen der Kohlensäure nach CLAUZIUS.

sphärendruck 506 ccm beträgt, so hat man die aus der Formel sich ergebenden Werte von v noch mit 506 zu multiplizieren, um die spezifischen Volumina in absolutem Maße zu erhalten.

§ 25. Da die VAN DER WAALSSche Formel sich als nicht vollständig exakt herausgestellt hat, so ist sie von CLAUSIUS und später auch von anderen Physikern durch Einführung einer weiteren Konstanten einer Ergänzung unterzogen worden. Die CLAUSIUSsche Formel lautet:

$$p = \frac{RT}{v-a} - \frac{c}{T(v+b)^2}. \quad (12a)$$

Auch diese Formel ergibt für große v die Zustandsgleichung eines idealen Gases. In denselben Einheiten wie oben ist nach CLAUSIUS für Kohlensäure:

$$R = 0,003688, \quad a = 0,000843, \quad b = 0,000977, \quad c = 2,0935.$$

Die Beobachtungen über die Kompressibilität gasförmiger und flüssiger Kohlensäure bei verschiedenen Temperaturen werden durch die letzte Formel ziemlich befriedigend dargestellt.

Andere Formen der Zustandsgleichung sind in großer Anzahl von verschiedenen Forschern, teils auf experimenteller, teils auf theoretischer Grundlage, abgeleitet worden. Eine besonders für Gase bei nicht zu hohen Drucken praktisch gut brauchbare Formel rührt her von D. BERTHELOT.

§ 26. Wenn man die Schar der Isothermen, wie sie durch die CLAUSIUSsche Formel für Kohlensäure dargestellt werden, aufzeichnet, indem man für je einen konstant gehaltenen Wert der Temperatur die Werte von v als Abszissen, die von p als Ordinaten der Punkte einer Kurve aufträgt, so erhält man ein eigentümliches, in Figur 1 versinnlichtes Bild.¹

Für hohe Temperaturen erscheinen gleichseitige Hyperbeln, wie auch aus der Zustandsgleichung (12a) zu erkennen; im allgemeinen aber entsprechen einem bestimmten Wert von p drei Werte von v . Mithin wird eine Isotherme im allgemeinen in 3 Punkten von einer der Abszissenachse parallelen Geraden geschnitten. Zwei derselben können aber imaginär sein, wie das für große Werte von T tatsächlich zutrifft. Für hohe Temperaturen gibt es also bei gegebenem Druck nur ein einziges reelles Volumen,

¹ Die Berechnung und Zeichnung der Kurven ist nach der CLAUSIUSschen Zustandsgleichung von Herrn Dr. RICHARD APT ausgeführt worden.

während für tiefere Temperaturen einem bestimmten Wert des Druckes 3 reelle Werte des Volumens entsprechen können. Von diesen 3 Werten, die in der Figur beispielsweise durch die Punkte α , β , γ dargestellt sind, können nur der kleinste (α) und der größte (γ) einen stabilen, in der Natur herstellbaren, Zustand der Substanz bedeuten. Denn für den mittleren (β) steigt offenbar auf der Isotherme der Druck mit wachsendem Volumen an, die Kompressibilität ist also negativ. Ein derartiger Zustand hat daher zunächst nur theoretische Bedeutung.

§ 27. Der Punkt α entspricht der flüssigen, der Punkt γ der gasförmigen Kohlensäure bei der Temperatur der Isotherme und bei dem Druck der Geraden $\alpha\beta\gamma$. Doch ist im allgemeinen auch von diesen beiden Zuständen nur einer stabil (in der Figur der Zustand α). Denn wenn man gasförmige Kohlensäure, die etwa in einen Zylinder mit beweglichem Kolben eingeschlossen ist, komprimiert und dabei die Temperatur der betrachteten Isotherme (in der Figur 20°) konstant aufrecht erhält, so werden die aufeinanderfolgenden Zustände zunächst durch die ganz rechts gelegenen Punkte der Isotherme bezeichnet. Mit Verkleinerung des Volumens rückt der den Zustand bezeichnende Punkt auf der Isotherme immer weiter nach links, bis er eine bestimmte Stelle C erreicht. Bei weiterer isothermer Kompression der Substanz rückt nun der Punkt über diese Stelle nicht hinaus, sondern die Substanz kondensiert sich zum Teil, d. h. sie spaltet sich in einen flüssigen und einen gasförmigen Teil, die selbstverständlich gemeinschaftlichen Druck und gemeinschaftliche Temperatur besitzen. Der Zustand des gasförmigen Teils wird bei fortschreitender isothermer Kompression nach wie vor immer durch den Punkt C , der des flüssigen Teils daher durch den Punkt A der nämlichen Isotherme charakterisiert. C heißt der Sättigungspunkt der gasförmigen Kohlensäure. Bei dem ganzen isothermen Kompressionsvorgang besteht die einzige Änderung darin, daß sich immer mehr Dampf niederschlägt, während die inneren Zustände der beiden Teile der Substanz (Druck, Temperatur, spezifische Volumina) während des ganzen Kondensationsprozesses immer durch die nämlichen Punkte A und C dargestellt werden. Schließlich, wenn aller Dampf kondensiert ist, befindet sich die ganze Substanz im flüssigen Zustand A , verhält sich also nun wieder homogen. Die

weitere isotherme Kompression ergibt dann wieder Zunahme der Dichtigkeit und Steigerung des Druckes längs der Isotherme, wobei auch der Punkt α der Figur überschritten wird. Auf dieser Seite ist, wie aus der Figur zu erkennen, die Isotherme viel steiler als auf der andern, d. h. die Kompressibilität viel geringer.

Bisweilen gelingt es bei der Kompression eines Dampfes, die Isotherme über den Punkt C hinaus nach γ hin eine Strecke weit zu verfolgen und sogenannten übersättigten Dampf herzustellen. Man erhält aber dann nur mehr oder weniger labile Gleichgewichtszustände, wie sich daraus zu erkennen gibt, daß bei minimalen Störungen des Gleichgewichts eine plötzliche Kondensation, also ein sprungweiser Übergang in den stabilen Zustand erfolgen kann. Immerhin erhält durch das Studium der übersättigten Dämpfe auch das theoretische Stück der Isotherme zum Teil eine unmittelbare Bedeutung.

§ 28. Nach dem Gesagten besitzt jede Isotherme, die für gewisse Werte von p 3 reelle Volumina zuläßt, zwei bestimmte Stellen A und C , die den Zustand der Sättigung angeben. Ihre Lage läßt sich aus der Zeichnung der Isotherme nicht ohne weiteres ersehen. Doch führen die Sätze der Thermodynamik zu einer einfachen Konstruktion dieser Punkte, die im vierten Abschnitt (§ 172) abgeleitet werden wird. Je höher die Temperatur genommen wird, um so mehr schrumpft das Gebiet der Geraden zusammen, welche die Isothermen in 3 reellen Punkten schneiden, und um so näher rücken sich diese 3 Punkte. Den Übergang zu den hyperbelähnlichen Isothermen, welche von jeder zur Abszissenachse Parallelen nur in einem Punkt geschnitten werden, bildet eine bestimmte Isotherme, für welche jene 3 Schnittpunkte in einen einzigen zusammenfallen. Dieser Punkt stellt also einen Wendepunkt der Isotherme vor, in welchem die Tangente der Kurve parallel der Abszissenachse verläuft. Es ist der kritische Punkt K der Substanz (s. Figur), er bezeichnet die kritische Temperatur, das kritische spezifische Volumen, und den kritischen Druck; für ihn wird der gesättigte Dampf mit seinem Niederschlag identisch. Oberhalb der kritischen Temperatur und oberhalb des kritischen Druckes gibt es überhaupt keine Kondensation, wie leicht aus der Figur zu ersehen. Daher mußten alle Versuche scheitern, Wasserstoff, Sauerstoff und

Stickstoff zu kondensieren, solange die Temperatur nicht unter die kritische Temperatur, die bei diesen Substanzen sehr tief liegt, erniedrigt wurde.

§ 29. Man sieht aus der Figur 1 auch, daß es gar keine bestimmte Grenze gibt zwischen dem gasförmigen und dem flüssigen Zustand, da man leicht aus dem Bereich der entschieden gasförmigen Zustände, z. B. vom Punkte *C* aus, auf einer Kurve, die um den kritischen Punkt oben herumführt, in das Gebiet der entschieden flüssigen Zustände, z. B. nach *A*, kommen kann, ohne irgendwo einen gesättigten Zustand zu überschreiten. Man erwärme z. B. den Dampf bei konstantem Volumen über die kritische Temperatur hinaus, und kühle ihn hierauf bei konstant gehaltenem Druck bis unter das kritische Volumen ab. Dann tritt niemals Kondensation ein, und doch befindet man sich schließlich im Gebiet der unzweifelhaft flüssigen Zustände. Die frühere prinzipielle Unterscheidung zwischen Flüssigkeiten, Dämpfen und Gasen muß daher als nicht mehr durchführbar fallen gelassen werden.

Auch der in neuerer Zeit gemachte Vorschlag, diejenigen Zustände, welche einer höheren Temperatur als der kritischen angehören, als gasförmig, die übrigen dagegen als dampfförmig oder flüssig zu bezeichnen, je nachdem sie in der Figur 1 rechts oder links von den theoretischen Gebieten liegen, hat gewisse Unzuträglichkeiten im Gefolge, da hierdurch namentlich eine Grenze einerseits zwischen Flüssigkeit und Gas, andererseits zwischen Dampf und Gas festgesetzt wird, die keine unmittelbare physikalische Bedeutung hat. Denn das Überschreiten der kritischen Temperatur bei einem anderen als dem kritischen Druck unterscheidet sich in keiner wesentlichen Hinsicht von dem Überschreiten irgend einer anderen Temperatur.

§ 30. Der kritische Punkt läßt sich leicht aus der allgemeinen Zustandsgleichung berechnen. Denn für ihn gelten nach § 28 die Gleichungen:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_T = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial v^2}\right)_T = 0,$$

von denen die erste besagt, daß die Tangente der Isotherme in *K* parallel der Abszissenachse verläuft, die zweite, daß die Isotherme in *K* einen Wendepunkt besitzt.

Legt man die VAN DER WAALSsche Zustandsgleichung (12) zugrunde, so ergibt sich hiernach für den kritischen Punkt:

$$T_k = \frac{8\alpha}{27\beta R}, \quad p_k = \frac{\alpha}{27\beta^2}, \quad v_k = 3\beta,$$

also für Kohlensäure nach den mitgeteilten Zahlen:

$$T_k = 305 = 273^\circ + 32^\circ, \quad p_k = 61,2 \text{ Atm.}, \quad v_k = 0,0069,$$

und im absoluten Maß $v_k = 0,0069 \cdot 506 = 3,49 \frac{\text{cem}}{\text{g}}$.

Statt der 3 Konstanten α , β und R kann man auch die 3 Konstanten T_k , p_k und v_k in die Zustandsgleichung einführen; dann treten in derselben außer den Variablen T , p und v nur die Konstanten T_k , p_k und v_k auf. Da nun die Einheiten, in denen die Temperatur, der Druck und das Volumen gemessen werden, voneinander ganz unabhängig sind, so folgt, daß nur die Verhältnisse der Größen T und T_k , p und p_k , v und v_k in der Zustandsgleichung vorkommen können, oder mit anderen Worten, daß, wenn man diese Verhältnisse einführt:

$$\frac{T}{T_k} = \tau, \quad \frac{p}{p_k} = \pi, \quad \frac{v}{v_k} = \varphi,$$

(„reduzierte“ Temperatur, „reduzierter“ Druck, „reduziertes“ Volumen), die Zustandsgleichung außer den Variablen τ , π und φ gar keine auf die spezielle Natur der Substanz bezügliche Konstante mehr enthält. In der Tat findet man auf die angegebene Weise für die VAN DER WAALSsche Zustandsgleichung:

$$\pi = \frac{8\tau}{3\varphi-1} - \frac{3}{\varphi^2}.$$

Für $\tau = 1$ und $\varphi = 1$ ist natürlich $\pi = 1$. Dieses Gesetz, nach welchem die auf die reduzierten Werte von Temperatur, Druck und Volumen bezogene Zustandsgleichung für sämtliche Gase die nämliche ist, heißt das „Gesetz der übereinstimmenden Zustände“. Es ist nach dem Gesagten nicht allein der VAN DER WAALSschen, sondern überhaupt jeder Zustandsgleichung eigentümlich, in welcher nicht mehr als 3 auf die Natur der Substanz bezügliche Konstante auftreten. Doch gilt das Gesetz in Wirklichkeit nur in gewisser Annäherung, was vom molekularkinetischen Standpunkt aus deshalb einleuchten muß, weil es keine einzige Substanz gibt, die bei allen Temperatur- und Volumenänderungen im chemischen Sinne absolut einheitlich bleibt. (Vergl. unten § 33.)