

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta  
**Band:** 1 (1928)  
**Heft:** VI

**Artikel:** Erweiterung des Clausius-Maxwell'schen Kriteriums  
**Autor:** Schames, Léon  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-109180>

### **Nutzungsbedingungen**

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

### **Terms of use**

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

**Download PDF:** 29.03.2025

**ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>**

## Erweiterung des Clausius-Maxwell'schen Kriteriums

von Léon Schames.

(22. VII. 28.)

§ 1. Das Clausius-Maxwell'sche Kriterium legt bekanntlich in seiner bisherigen Fassung auf der kontinuierlichen Isothermen den zu dieser gehörenden Sättigungsdampfdruck und damit

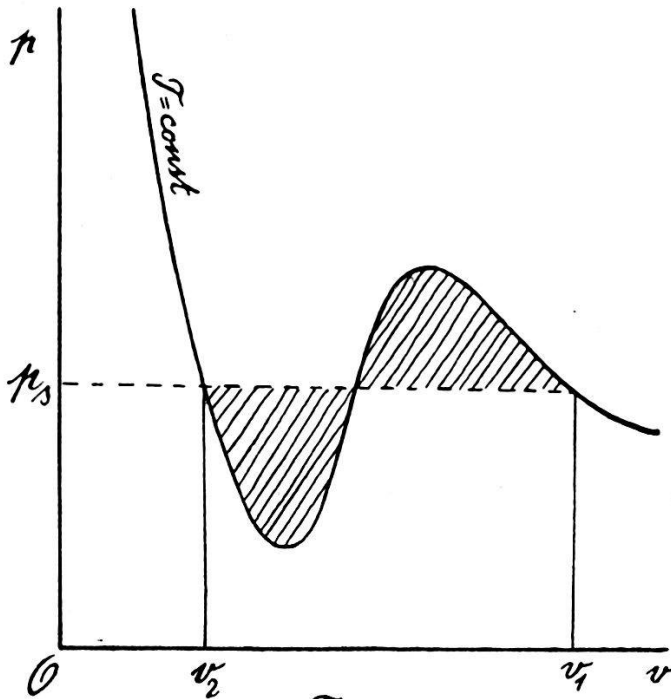


Fig. 1.

die beiden Grenzvolumina  $v_1$  bzw.  $v_2$  fest. Stellt in Fig. 1 die ausgezogene Linie die kontinuierliche Isotherme im  $p, v$ -Diagramm dar, so ergibt sich der punktiert eingetragene Sättigungsdampfdruck  $p_s$  aus dem Kriterium der Gleichheit der von  $p_s$  und der kontinuierlichen Isothermen gebildeten, schraffierten Flächenstücke. Es folgt dies aus der Gleichheit der *äusseren Arbeit* bei kontinuierlichem und bei diskontinuierlichem Übergang

$$\int_{v_2}^{v_1} p \, dv = p_s (v_1 - v_2) . \quad (1)$$

§ 2. Das Kriterium lässt sich nun in vollkommener Analogie zu obigem für die kontinuierliche Isobare erweitern. In Fig. 2 sei diese durch die ausgezogene Kurve im  $T, S$ -Diagramm ( $S =$  Entropie) dargestellt. Die zu diesem Druck gehörende Sättigungstemperatur  $T_s$  ist punktiert eingetragen; sie ergibt sich aus der Bedingung der Gleichheit der von  $T_s$  und der kontinuierlichen Isobaren gebildeten, schraffierten Flächenstücke. Es folgt dies

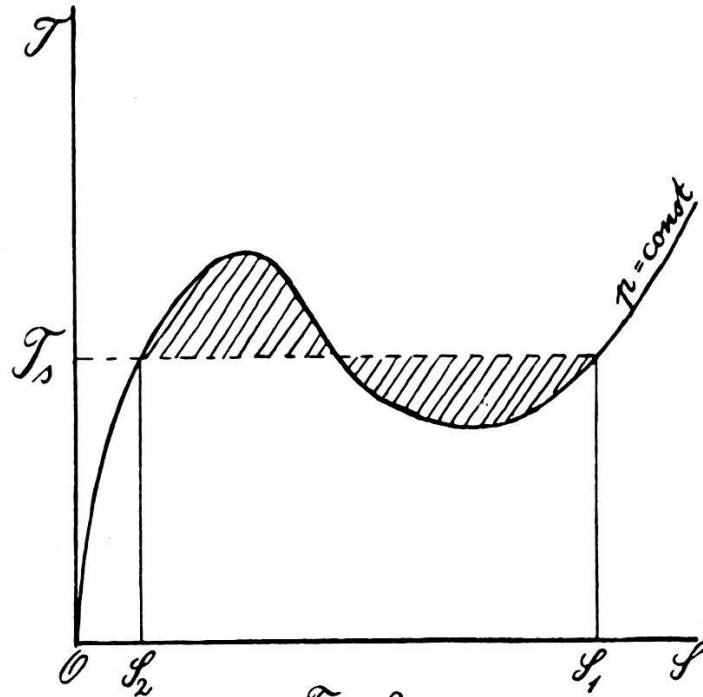


Fig. 2.

aus der Gleichheit der *ganzen Verdampfungswärme* bei kontinuierlichem und bei diskontinuierlichem Übergang

$$\int_{S_2}^{S_1} T dS = T_s (S_1 - S_2). \quad (2)$$

§ 3. Die zweite Erweiterung, auf die wir jetzt zu sprechen kommen, ist nicht so naheliegend wie die erste; sie ist aber für gewisse Probleme von grosser Wichtigkeit.

Es handelt sich um die thermodynamisch definierte Attraktionsgrösse  $\hat{a}$

$$\hat{a} = \left( \frac{\partial U}{\partial v} \right)_T v^2 = - \left( \frac{\partial U}{\partial \rho} \right)_T = \left[ T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v - p \right] v^2, \quad (3)$$

wobei  $U$  die Energie,  $\rho$  die Dichte bezeichnet. In Fig. 3 stellt

die ausgezogene Linie die kontinuierliche Isotherme im  $\hat{a}, \varrho$ -Diagramm dar. Die Grösse  $\hat{a}_s$  für den diskontinuierlichen Übergang ist punktiert; sie ergibt sich wiederum aus der Bedingung der Gleichheit der von  $\hat{a}_s$  und der kontinuierlichen Isothermen gebildeten, schraffierten Flächenstücke. Es folgt dies aus der Gleichheit

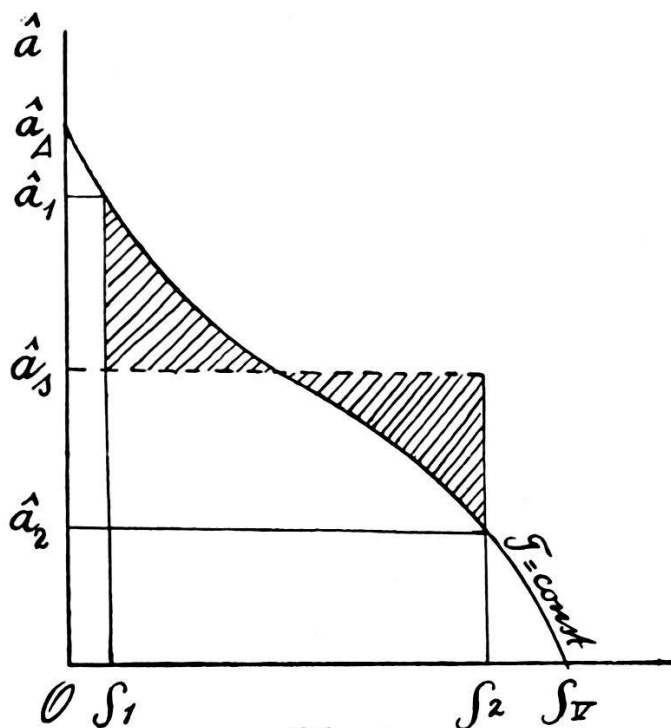


Fig. 3.

der inneren Verdampfungswärme bei kontinuierlichem und bei diskontinuierlichem Übergang

$$\int_{\varrho_1}^{\varrho_2} \hat{a} d\varrho = \hat{a}_s (\varrho_2 - \varrho_1). \quad (4)$$

In der schematischen Fig. 3 bedeutet ferner  $\hat{a}_A$  den Wert von  $\hat{a}$  für den Avogadroschen Zustand, also für  $\varrho = 0$ , und  $\varrho_V$  bedeutet die Dichte auf der V. charakteristischen Kurve<sup>1)</sup>, auf welcher nach Definition  $\hat{a} = 0$  wird.

Es ist natürlich notwendig, die sich auf homogene Gebiete beziehenden Grössen  $\hat{a}_1$  bzw.  $\hat{a}_2$  streng zu unterscheiden von der im heterogenen Gebiet geltenden  $\hat{a}_s$ , was bisher häufig übersehen wurde. So hat VOGEL<sup>2)</sup> eine empirische Formel für die Abhängigkeit der Grösse  $\hat{a}$  von  $v$  und  $T$  aufzustellen versucht, wobei er Werte

<sup>1)</sup> L. SCHAMES: Ann. d. Phys. (4), **57**, 321, 1918.

<sup>2)</sup> G. VOGEL: ZS. f. phys. Chem. **73**, S. 462.

von  $\hat{a}_1$  mit  $\hat{a}_s$  anstatt mit  $\hat{a}_2$  kombiniert hat. Ebenso hat VAN DER WAALS<sup>1)</sup> geglaubt, die Abhängigkeit der Attraktionsgrösse von der Temperatur für Dichten grösser als die kritische, also  $\hat{a}_2$ , zu geben und theoretisch zu begründen, während er tatsächlich nicht diese, sondern die Grösse  $\hat{a}_s$  gibt, die er aus der Verdampfungswärme des Äthers berechnet. Da  $\hat{a}_s$  nach (4) als integraler Mittelwert von  $\hat{a}_1$  und  $\hat{a}_2$  aufzufassen ist, so ist es klar, dass die Temperaturabhängigkeit von  $\hat{a}_2$  und  $\hat{a}_s$  recht verschieden sein kann.

Zusammenfassend lässt sich sagen: Während die ursprüngliche Fassung des Clausius-Maxwell'schen Kriteriums auf der Gleichheit der *äusseren Arbeit* bei kontinuierlichem und diskontinuierlichem Übergang beruht, zieht die erweiterte Fassung auch die hierbei auftretende Gleichheit der *ganzen* bzw. der *inneren Verdampfungswärme* in Betracht. Im letzteren Fall ergibt sich dabei die Möglichkeit einer strengen Definition der verschiedenen thermodynamischen Attraktionsgrössen.

Bern, den 6. Juli 1928.

---

<sup>1)</sup> J. D. VON DER WAALS: Versl. K. Ak. van Wet. Amsterdam, **25**, 275, 1916.