

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 auf E-Periodica. 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. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

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. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

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. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 06.02.2026

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

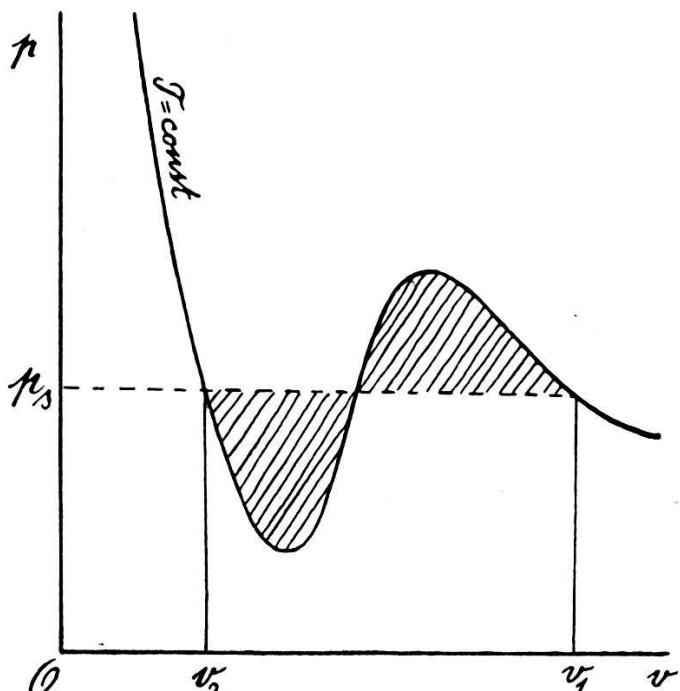
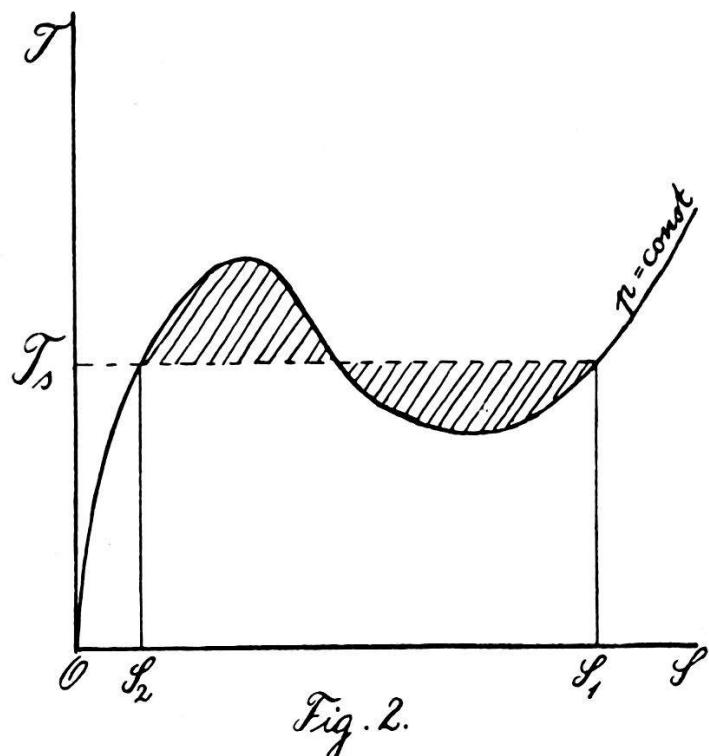


Fig. 1.

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 Sättigungs-temperatur 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



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}

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

wobei U die Energie, ϱ die Dichte bezeichnet. In Fig. 3 stellt

die ausgezogene Linie die kontinuierliche Isotherme im \hat{a}, ϱ -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

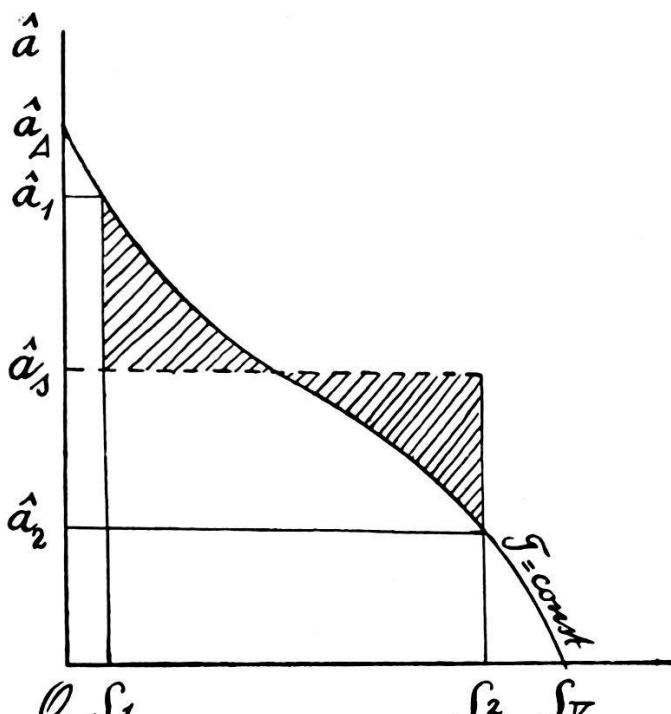


Fig. 3.

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 ϱ_V bedeutet die Dichte auf der V. charakteristischen Kurve¹⁾, 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 VOGEL²⁾ eine empirische Formel für die Abhängigkeit der Grösse \hat{a} von v und T aufzustellen versucht, wobei er Werte

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

²⁾ 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 WAALS¹⁾ 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.

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