

Werk

Titel: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

Jahr: 1903

Kollektion: Mathematica

Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

Werk Id: PPN360709532

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

LOG Id: LOG_0077

LOG Titel: 11. Die Entropie eines einfachen Systems

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain there Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

zu vermehren, $l_v \delta V$ nennt. Dann wird die bei dem ganzen Kreisprozess verrichtete Arbeit (vgl. Fig. 3) gleich

$$\text{Fläche } ABCD = \text{Fläche } BCEF = FB \cdot PQ.$$

Es ist aber $FB = (\partial p / \partial T) \delta T$, wo V bei der Bildung von $(\partial p / \partial T)$ festgehalten wird, und $PQ = \delta Q / l_v$; also wird die genannte Arbeit

$$\frac{\partial p}{\partial T} \delta T \frac{\delta Q}{l_v}$$

oder mit Rücksicht auf die Definition von μ auch gleich:

$$\mu \delta T \delta Q.$$

Durch Gleichsetzen der beiden vorangehenden Ausdrücke folgt³¹⁾

$$(10) \quad \frac{\partial p}{\partial T} = \mu l_v.$$

Nach dem zweiten Hauptsatz ist μ eine Funktion von T allein. Wird die Temperaturskala wieder so gewählt, dass $\mu = 1/T$ ist, so schreibt sich die vorstehende Gleichung:

$$(10') \quad \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{l_v}{T} \quad \text{oder} \quad \frac{\partial p}{\partial \log T} = l_v.$$

Dies Resultat werden wir später aus einer allgemeineren analytischen Betrachtung wiederfinden.

11. Die Entropie eines einfachen Systems. Durch den zweiten Hauptsatz wird eine neue thermodynamische Grösse eingeführt, welche die *Entropie*³²⁾ heisst. Wir beschränken uns zunächst auf Flüssigkeiten oder andere einfache Systeme, deren Zustandsänderungen durch ein Indikatordiagramm dargestellt werden können. Gleichung (9) aus Nr. 9 liefert für ein System, das zwischen den absoluten Temperaturen T_1 und T_2 einen *Carnot'schen* Kreisprozess ausführt, die Beziehung

$$(11) \quad \frac{Q_1}{T_1} - \frac{Q_2}{T_2} = 0,$$

wo Q_2 die bei der Temperatur T_2 verlorene Wärme bedeutet und auch

31) Diese Formel rührt von *Clapeyron* her (*J. éc. polyt.* 14 (1834) cah. 23, p. 173; *Ann. Phys. Chem.* 59 (1843), p. 568); sie geht in England unter dem Namen der *Thomson'schen* Gleichung (*Edinb. Trans. R. Soc.* 20 (1851), p. 270; *Math. Phys. Papers* 1, p. 187). Schreibt man C (*Carnot'sche* Funktion) statt μ , bezeichnet mit M die in Calorien gemessene Wärmemenge l_v und nennt J das mechanische Wärmeäquivalent, so lautet sie $\frac{dp}{dt} = J \cdot C \cdot M$. Die Buchstaben rechter Hand sind die Initialien von *James Clerk Maxwell*, der daher $\frac{dp}{dt}$ als Schriftsteller-namen benutzte.

32) Vgl. *Clausius*, *Ann. Phys. Chem.* 125 (1865), p. 390. Die Entropie ist identisch mit *Rankine's* „thermodynamischer Funktion“; *Clausius* benutzte früher dafür das Wort „Äquivalenzwert“.

aufgefasst werden kann als eine negative Wärmemenge $-Q_2$, welche bei der Temperatur T_2 gewonnen wird. Diese Gleichung kann auf einen beliebigen umkehrbaren Kreisprozess übertragen werden, wenn

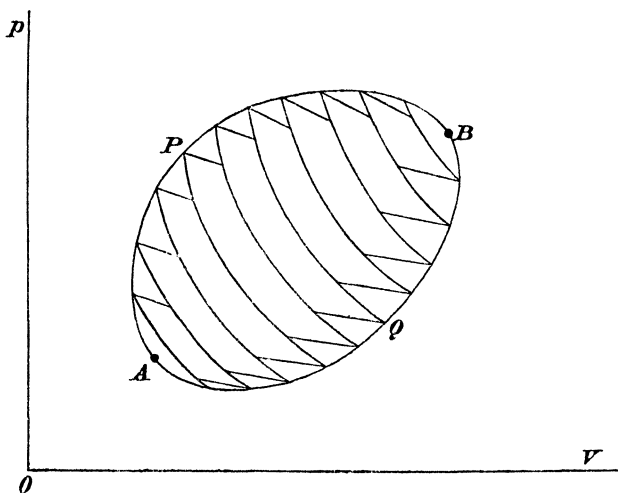


Fig. 4.

man denselben als Grenze eines Netzwerkes von *solchen Carnot'schen* Prozessen ansieht, bei welchen die in jedem Prozess aufgenommene und abgegebene Wärmemenge unendlich klein ist (vgl. Fig. 4; die das Indikator-Druckdiagramm durchsetzenden Linien bedeuten Adiabaten, die kürzeren Verbindungslinien Bögen von Isothermen). Bezeichnet allgemein dQ die (positive oder negative) Wärmemenge, die bei der Temperatur T aufgenommen wird, so gilt

$$(12) \quad \left(\int \right) \frac{dQ}{T} = 0.$$

Es sei A der Anfangszustand (p_1, V_1) und B der Endzustand (p_2, V_2) des Systems. Der Übergang von A nach B kann entweder auf dem Wege APB oder auf dem Wege AQB erfolgen. Nach (12) muss der Wert des Integrals

$$\int_A^B \frac{dQ}{T}$$

derselbe sein für die beiden Wege APB und AQB . Dieses Integral hängt also nur von den Koordinaten der Punkte A und B , d. h. von Anfangs- und Endzustand ab, und wir können schreiben:

$$(13) \quad \int_A^B \frac{dQ}{T} = f(p_2, V_2) - f(p_1, V_1) = S_B - S_A.$$

S bedeutet eine nur von dem augenblicklichen Zustand des Körpers abhängige Grösse und S_A, S_B ihre Werte in den Zuständen A und B . Wird die Zustandsänderung unendlich klein, so ergibt sich

$$(14) \quad \frac{dQ}{T} = dS.$$

S heisst die *Entropie* des Systems. Ihre Definition ist in der Aussage enthalten: *Wenn ein System eine Wärmemenge dQ bei der absoluten Temperatur T in einem umkehrbaren Prozesse aufnimmt, so wächst die Entropie um den Betrag dQ/T .*

Diese Überlegung gilt auch in dem Falle, wo das betrachtete System Wärme von Körpern erhält, deren Temperatur von seiner eigenen verschieden ist, vorausgesetzt, dass man unter T die beim Wärmeaustausch dQ im System selbst, nicht die in den umgebenden Körpern statthabende Temperatur versteht. Denn für das System selbst macht es keinen Unterschied, ob man sich die umgebenden Körper durch Körper von der Temperatur des Systems T ersetzt und von diesen die Wärmemenge dQ hergenommen denkt. Bei dieser Auffassung wird die ganze Folge von Zustandsänderungen, die z. B. durch Fig. 4 dargestellt wird, völlig umkehrbar³³⁾.

Die Entropie enthält ebenso wie die innere Energie eine unbestimmte Integrationskonstante; um sie festzulegen, müsste man irgend einen bestimmten Zustand A des Systems als „Entropie-Nullpunkt“ definieren.

12. Übertragung des Entropiebegriffes auf zusammengesetzte Systeme. Um die Definition der Entropie auf ein thermodynamisches System von gleichförmiger Temperatur mit einer beliebigen Anzahl von Freiheitsgraden auszudehnen, muss gezeigt werden, dass für ein solches System ($\mathcal{J}$) dQ/T für jeden Kreisprozess verschwindet, gleichviel wie die verschiedenen Koordinaten des Systems während des Prozesses variiert werden. Ein allgemeiner Beweis hierfür lässt sich folgendermassen führen:

Ein beliebiges System M mache einen beliebigen umkehrbaren Kreisprozess K durch; es seien dQ die dem System nach einander zugeführten Wärmemengen, T seine Temperatur. Um dem System die Wärmemenge dQ zuzuführen, benutzen wir einen Hilfskörper (etwa

33) Man hat hierin ein Beispiel dafür, was gelegentlich als *bedingt irreversibler* Prozess bezeichnet ist, worunter man einen Prozess versteht, der durch Abänderung der Umstände *ausserhalb* des betrachteten Systems zu einem umkehrbaren gemacht werden kann. Im Gegensatz dazu bezeichnet man als *wesentlich irreversibel* einen Prozess, bei welchem nichtumkehrbare Veränderungen *innerhalb* des betrachteten Systems stattfinden.