

## 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\_0078

**LOG Titel:** 12. Übertragung des Entropiebegriffes auf zusammengesetzte Systeme

**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](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

$S$  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 umkehrbar<sup>33)</sup>.

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

<sup>33)</sup> 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.

eine Gasmasse), der einen *Carnot'schen* Prozess durchläuft; für diesen Prozess sei das System  $M$  das eine Wärmereservoir und diene als zweites Reservoir irgend ein hinreichend grosser Körper  $M_0$  von der konstanten Temperatur  $T_0$ . Letzterer ist für alle die unendlich vielen Hilfsprozesse derselbe; er ist gleichsam die Quelle, aus der alle für den Prozess  $K$  erforderlichen Wärmemengen geschöpft werden. Um nun dem System  $M$  die Wärmemenge  $dQ$  zuzuführen, hat man der Quelle  $M_0$  die Menge  $dQ_0$  zu entnehmen, wobei nach Gl. (11)

$$dQ_0 = T_0 \frac{dQ}{T}.$$

Im ganzen ist also aus  $M_0$  die Wärmemenge

$$T_0 \left( \int \right) \frac{dQ}{T}$$

verschwunden.

Wäre dieselbe positiv, so müsste ein entsprechender Arbeitsbetrag aus dieser Wärme gewonnen sein, was (da alle Körper in den Anfangszustand zurückgekehrt sind) dem *Clausius'schen* Grundsatz widerspricht. Also wird für jeden Kreisprozess im allgemeinen:

$$\left( \int \right) \frac{dQ}{T} \leq 0.$$

Denken wir uns aber den als reversibel vorausgesetzten Kreisprozess  $K$  in der umgekehrten Folge durchlaufen, so würde die vorstehende Gleichung nunmehr ergeben

$$\left( \int \right) \frac{dQ}{T} \geq 0.$$

Für einen umkehrbaren Prozess gilt daher notwendig:

$$(15) \quad \left( \int \right) \frac{dQ}{T} = 0.$$

Auf diesem Satz, der damit ganz allgemein (z. B. auch für elastische Körper, chemische Systeme etc.) bewiesen ist, beruht die allgemeine Definition der Entropie:

Sind  $A$  und  $B$  zwei Zustände des Systems, welche durch eine umkehrbare Folge von Zustandsänderungen verbunden werden können, so wird die *Entropiedifferenz in den Zuständen  $A$  und  $B$  definiert durch den Wert des bestimmten Integrals*

$$(16) \quad S_B - S_A = \int_A^B \frac{dQ}{T},$$

berechnet für einen umkehrbaren Übergang von  $A$  nach  $B$ . Dagegen ist die Entropie für den einzelnen Zustand  $A$  nur bis auf eine Integrations-

konstante  $C$  festgelegt<sup>34)</sup> und durch das unbestimmte Integral gegeben:

$$(17) \quad S_A = \int^A \frac{dQ}{T} + C.$$

Für einen isothermischen Kreisprozess nimmt Gl. (15) die Form an  $(\int) dQ = 0$ .

Offenbar muss, wenn eine bestimmte Zustandsänderung in einem homogenen Stoffe von gleichmässiger Temperatur hervorgebracht werden soll, die hierzu erforderliche Wärmemenge verdoppelt werden, wenn die Masse die doppelte ist. Die Entropie eines Körpers in einem bestimmten Zustande ist also (ebenso wie die Energie) seiner Masse proportional.

Die *Gesamtentropie*  $S$  eines Systems von gleichtemperierten Massen  $m_1, m_2, \dots$  setzt sich daher aus den Entropien  $s_1, s_2, \dots$  der Masseneinheiten der fraglichen Stoffe derart zusammen, dass

$$S = m_1 s_1 + m_2 s_2 + \dots \quad \text{oder} \quad S = \Sigma m s.$$

**13. Die Entropie eines thermisch inhomogenen Systems. Die Clausius'sche Ungleichung bei irreversibeln Vorgängen.** Wenn sich die verschiedenen Teile eines Systems auf verschiedenen Temperaturen befinden, wird man die Gesamtentropie dadurch bestimmen, dass man das System in Bestandteile zerlegt, die klein genug sind, um als gleichförmig temperiert angesehen werden zu können und dass man die Entropie jedes Bestandteiles mittels eines Hülfskörpers wie in der vorigen Nr. definiert. Die Differenz der Gesamtentropie in zwei verschiedenen Zuständen  $A$  und  $B$  ist alsdann gegeben durch

$$(18) \quad S_B - S_A = \sum \int_A^B \frac{dQ}{T},$$

wo sich die Summation auf die verschiedenen Bestandteile des Systems erstreckt und wo zunächst jeder Bestandteil für sich auf umkehrbarem Wege aus dem Zustande  $A$  in den Zustand  $B$  überzuführen ist. Ein gegenseitiger Wärmeaustausch zwischen den Teilen des Systems braucht bei dieser gedachten Überführung nicht zugelassen zu werden.

Will man dagegen bei der Überführung von  $A$  nach  $B$  thermische Wechselwirkungen zwischen den Teilen des Systems nicht ausschliessen, so müssen bei der Berechnung der Gesamtentropie die durch solche

---

34) Sind die Integrationskonstanten für irgend welche  $n$  Stoffe bestimmt, so sind sie auch für jedwede aus jenen Stoffen gebildete Mischung oder Verbindung völlig bekannt, wie unmittelbar aus den Gleichgewichtsbedingungen der Nr. 26 folgt. Vgl. hierzu *C. Neumann, Anm. 16.*