konstante C festgelegt[34]) *und durch das unbestimmte Integral gegeben*:

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

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 $m_1, m_2, \ldots$ setzt sich daher aus den Entropien $s_1, s_2, \ldots$ der Masseneinheiten der fraglichen Stoffe derart zusammen, dass

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

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

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

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.

Wärmeaustausche hervorgebrachten Entropieänderungen in Rechnung gesetzt werden. Es bestehe z. B. das System aus den beiden Teilen M_1, M_2 von den Temperaturen T_1, T_2 und es seien dQ_{01}, dQ_{02} diejenigen Wärmemengen, welche sie von ausserhalb aufnehmen. Um auch die Wärmestrahlung zu berücksichtigen, denke man sich in üblicher Weise die Wärmemenge dQ_{21} von M_2 nach M_1 und gleichzeitig die Wärmemenge dQ_{12} von M_1 nach M_2 transportiert. Dann ist $dQ_{01} + dQ_{21} - dQ_{12}$ die gesamte Wärmezufuhr nach M_1 und $dQ_{02} + dQ_{12} - dQ_{21}$ die nach M_2. Der Zuwachs der Entropie beträgt daher im ganzen

$$dS = \frac{dQ_{01} + dQ_{21} - dQ_{12}}{T_1} + \frac{dQ_{02} + dQ_{12} - dQ_{21}}{T_2}.$$

Wollte man dagegen nur die Wärmezufuhr von ausserhalb berücksichtigen, so erhielte man

$$dS_0 = \frac{dQ_{01}}{T_1} + \frac{dQ_{02}}{T_2}.$$

Der Unterschied beträgt

$$\begin{aligned} dS - dS_0 &= (dQ_{21} - dQ_{12})\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \\ &= (dQ_{12} - dQ_{21})\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right). \end{aligned}$$

Hierin bedeutet $dQ_{21} - dQ_{12}$ den Wärmereingewinn von M_1 bei der Strahlung; derselbe ist positiv, falls $T_1 < T_2$, da Wärme niemals von einem wärmeren zu einem kälteren Körper übergeht. Deshalb sind auch die Produkte in der vorstehenden Gleichung positiv und $dS > dS_0$. Die gesamte Entropieänderung ergiebt sich auch bei dieser Betrachtung gleich der Summe der Entropieänderungen der Teile[35]), wird aber nicht mehr gemessen durch

$$\frac{dQ_{01}}{T_1} + \frac{dQ_{02}}{T_2}.$$

Wenn sich die beiden Zustände A und B des Systems, deren Entropien miteinander verglichen werden sollen, nur dadurch voneinander unterscheiden, dass eine Wärmemenge dQ_i im Zustande A sich in einem Teile des Systems befand, dessen Temperatur T_1 ist, während sie sich im Zustande B, sei es durch Leitung oder Strahlung

35) Im Gegensatz hierzu giebt *C. Neumann* an, dass nur bei Ausschluss von Wärmestrahlungen die Gesamtentropie eines gleichförmig temperierten Systems gleich der Summe der Entropien seiner Teile ist (Leipz. Ber. 43 (1891), p. 112, 113). In Wirklichkeit aber behandelt *C. Neumann* nur die Frage, unter welchen Bedingungen der Zuwachs der Gesamtentropie gleich $\frac{dQ_{01}}{T_1} + \frac{dQ_{02}}{T_2}$ ist, und zwar nur in dem besonderen Falle $T_1 = T_2$.

transportiert, in einem Teile vorfindet, dessen Temperatur T_2 ist, wobei $T_2 < T_1$, so ergiebt sich nach (18)

$$S_B - S_A = dQ_i\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right).$$

Ein irreversibler Wärmetransport durch Leitung oder Strahlung zwischen den Teilen des Systems bewirkt also eine Zunahme der Entropie.

Wenn das System andererseits einen vollständigen Kreisprozess beschreibt, so können wir die Wärmemenge dQ, die ein Element des Systems bei der Temperatur T aufnimmt, in zwei Teile teilen, einen dQ_i, welcher ihm durch Leitung oder Strahlung von anderen Elementen des Systems übermittelt wird, den anderen dQ_a, welcher von Körpern ausserhalb des betrachteten Systems herkommt.

Für den Kreisprozess gilt nun:

$$\sum\left(\int\right)\frac{dQ}{T} = \sum\left(\int\right)\frac{dQ_i}{T} + \sum\left(\int\right)\frac{dQ_a}{T}.$$

Hier ist die linke Seite Null, weil die Entropie nach Durchlaufung des Kreisprozesses dieselbe wie am Anfange ist; andererseits ist das erste Glied der rechten Seite positiv; mithin wird das zweite Glied

$$\sum\left(\int\right)\frac{dQ_a}{T} < 0. \tag{19}$$

Diese Beziehung stellt einen besonderen Fall einer Formel dar, die als *Clausius*'sche *Ungleichung* bekannt ist.

Wenn durch Reibung innerhalb des Systems oder durch andere Umstände eine Arbeitsmenge dQ' in Wärme von der Temperatur T verwandelt wird, so ist es am einfachsten, die Sache so aufzufassen, als ob das System nach aussen hin die Arbeit dQ' leistet und dafür eine gleichgrosse Menge an Wärmeenergie von aussen her aufnimmt. *Die Entropie des Systems ist in diesem Falle um dQ'/T angewachsen.*

Wenn das System einen Kreisprozess durchläuft, bei dem Arbeitsmengen dQ' in Wärme von der Temperatur T verwandelt, Wärmeaustausche dQ_i im Innern des Systems stattfinden und Wärmemengen dQ_a von aussen dem System zugeführt oder nach aussen von dem System abgegeben werden, so kehrt die Entropie zu ihrem Ausgangswerte zurück; es wird daher wie oben

$$\sum\left(\int\right)\frac{dQ}{T} = 0 = \sum\left(\int\right)\frac{dQ_i}{T} + \sum\left(\int\right)\frac{dQ_a}{T} + \sum\left(\int\right)\frac{dQ'}{T};$$

da auf der rechten Seite das erste und letzte Integral positiv ist, gilt auch jetzt die *Clausius*'sche Ungleichung

$$\sum \left(\int \right) \frac{d\,Q_a}{T} < 0.$$

In den meisten Fällen (z. B. wenn ein Gas plötzlich in ein Vacuum stürzt, wenn sich zwei Gase rasch mischen, wenn ein gespannter Draht zerreisst, wenn eine Salzlösung plötzlich krystallisiert) ist der Übergang von Arbeit in Wärme nur zum Teil nicht-umkehrbar, sodass ein Teil der erzeugten Wärme dadurch wieder in Arbeit zurückverwandelt werden kann, dass man den Vorgang durch einen umkehrbaren Prozess schliesst und zu dem Anfangsstadium zurückleitet. In solchen Fällen[36]) kann man wie in Nr. **12** annehmen, dass das betrachtete Element des Systems die Wärme $d\,Q_a$ bei der Temperatur T von einem Hülfskörper empfängt, welcher einen *Carnot*'schen Kreisprozess zwischen der jeweiligen Temperatur T des Elementes und der konstanten Temperatur T_0 eines Wärmereservoirs M_0 ausführt. Die gesamte Wärmemenge, welche durch diesen Hülfskörper auf das System von M_0 übertragen wird, ist $T_0 \sum (\int)\, d\,Q_a / T$. Wäre dieses positiv, so müsste nach dem ersten Hauptsatz eine entsprechende Arbeit geleistet sein, was nach dem zweiten Hauptsatz unmöglich ist, da alle Körper in den Anfangszustand zurückgekehrt sind. Auch kann dieser Ausdruck nicht verschwinden, weil sonst gegen die Voraussetzung der Prozess reversibel wäre. Mithin gilt wieder die *Clausius*'sche Ungleichung.

Denkt man sich einen beliebigen Übergang von dem Zustande A nach dem Zustande B durch einen umkehrbaren Übergang von B nach A zu einem Kreisprozess geschlossen, so wird $\sum \int d\,Q/T$, für den letzteren Übergang berechnet, gleich der Änderung der Entropie des Systems. Man hat daher, wenn der Übergang von A nach B und daher auch der Kreisprozess im ganzen betrachtet irreversibel ist:

$$\sum \left(\int \right) \frac{d\,Q_a}{T} < 0 \quad \text{und} \quad \sum \int_A^B \frac{d\,Q_a}{T} < S_B - S_A, \tag{20}$$

wo $d\,Q_a$ nur die von aussen her bei der Temperatur T aufgenommenen Wärmemengen bedeutet.

14. Anwendungen der Clausius'schen Ungleichung, insbesondere auf das Universum. a) *Nach aussen abgeschlossenes System.* Wir wenden die Ungleichung (20) auf ein System an, welches nach aussen

36) Einen interessanten Beweis giebt *E. Carvallo,* J. de Phys. 8 (1899), p. 161.