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_0080
LOG Titel: 14. Anwendungen der Clausiusschen Ungleichung, insbesondere auf das Universum
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

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 $T_0 \sum \left(\int \right) d\,Q_a / T$. 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:

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

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.

hin abgeschlossen ist, also auch keine Wärmemengen dQ_a von aussen empfangen kann. Sie besagt dann

(21) $$S_B > S_A.$$

Das heisst: *Welcher Art auch die Vorgänge sein mögen, die im Innern eines nach aussen abgeschlossenen Systems stattfinden mögen, jedenfalls findet die Entwickelung in dem Sinne statt, das das System von Zuständen kleinerer Entropie* (A) *zu Zuständen grösserer Entropie* (B) *übergeht.*

Die Welt, als Ganzes betrachtet, ist jedenfalls ein derartiges System, welches von aussen her keine Wärme empfangen kann. Dürften wir die Welt als ein endliches System auffassen (als ein System von endlicher Gesamtmasse, endlicher Ausdehnung etc.), so wird die Übertragung unseres Satzes keine Schwierigkeit haben. Neigen wir dagegen zu der Auffassung, dass die Welt unendlich sei, so wäre zunächst die Frage zu entscheiden, ob oder unter welchen Annahmen sich die Sätze der Thermodynamik auf unendliche Systeme ausdehnen lassen. Da wir uns nicht in philosophische Spekulationen verlieren können, müssen wir diese Frage unerörtert lassen. Vielmehr wollen wie die (an sich bedenkliche) Annahme ausdrücklich als solche formulieren, dass es erlaubt sei, die Welt thermodynamisch wie ein endliches System zu behandeln.

Alsdann können wir auf Grund unserer Entropie-Ungleichung, wenn wir noch den Inhalt des ersten Hauptsatzes hinzunehmen, mit *Clausius* die beiden stolzen Sätze[37]) aussprechen:

Die Energie der Welt ist konstant.

Die Entropie der Welt strebt einem Maximum zu.

b) *System in einer gleichförmig temperierten Umgebung.* Ist T_a die Temperatur der Umgebung und geht dQ_a von der Temperatur T_a zur Temperatur T über, so muss $dQ_a/T_a - dQ_a/T$ stets negativ sein und kann Null nur in dem Grenzfalle $T_a = T$ werden. Daraufhin lassen sich die Ungleichungen (20) ohne Summenzeichen in der Form schreiben

(22) $$\left(\int\right)\frac{dQ_a}{T_a} \leqq 0,$$ (23) $$\int_A^B \frac{dQ_a}{T_a} \leqq S_B - S_A,$$

in der sich das Gleichheitszeichen auf umkehrbare Änderungen bezieht.

Ist überdies T_a unabhängig von der Zeit, so kann (22) geschrieben werden

(24) $$\left(\int\right) dQ_a \leqq 0.$$

37) *R. Clausius.* Über den zweiten Hauptsatz. Braunschweig 1867, Abhandlg. 1 p. 50.

Leistet das System keine Arbeit nach aussen, so wird dQ_a gleich dem Zuwachs der inneren Energie dU; Gl. (23) ergiebt dann

$$U_B - U_A \leqq T_a(S_B - S_A)$$

oder

$$U_B - T_a S_B \leqq U_A - T_a S_A. \tag{25}$$

c) *Die Umgebung habe die gleichförmige, konstante Temperatur T_a und übe den gleichförmigen, konstanten Druck p_a senkrecht gegen die Begrenzung des Systems aus;* dann beträgt die Arbeitsleistung nach aussen $p_a dV$ und es wird $dQ_a = dU - p_a dV$; Gl. (23) ergiebt jetzt

$$U_B - T_a S_B + p_a V_B \leqq U_A - T_a S_A + p_a V_A. \tag{26}$$

d) *Hat das System selbst konstante gleichmässige Temperatur und konstanten gleichmässigen Druck,* so kann man in (25) und (26) T_a durch T und p_a durch p ersetzen. Die dort vorkommenden Ausdrücke werden dann mit den thermodynamischen Potentialen bei gegebenem Volumen oder bei gegebenem Druck (vgl. Nr. **16**) identisch und unsere Ungleichungen besagen alsdann, dass unter den angegebenen Umständen *das System nur solche Übergänge von Zuständen A zu Zuständen B ausführen kann, bei denen die genannten Potentiale nicht wachsen.*

15. Nutzbare Energie oder Wirkungsfähigkeit. Ein Körper M befinde sich auf der absoluten Temperatur T und es sei T_0 die niedrigste Temperatur, die für den Kühler einer mit dem Körper M als Quelle konstruierten Wärmemaschine in Betracht kommt. Wenn dem Körper die Wärmemenge dQ entzogen und wenn gleichzeitig dem Kühler die Wärmemenge dQ_0 mitgeteilt wird, so beträgt die mechanische Arbeit, die in einem vollkommen umkehrbaren Prozess im Maximum geleistet werden kann:

$$dA = dQ - dQ_0, \quad \text{wobei} \quad \frac{dQ}{T} = \frac{dQ_0}{T_0}.$$

Hieraus folgt

$$dA = dQ\left(1 - \frac{T_0}{T}\right). \tag{28}$$

Bedeutet dT den Temperaturabfall, der durch Entziehen der Wärmemenge dQ in dem Körper M bewirkt wird, und Γ die Wärmekapazität des Körpers, so wird die Gesamtarbeit, die aus dem Körper gezogen werden kann, wenn man seine Temperatur bis T_0 erniedrigt:

$$A = \int_{T_0}^{T} \Gamma\left(1 - \frac{T_0}{T}\right) dT.$$