

Naturwissenschaftliche Zeitschrift,

herausgegeben vom deutschen naturwissenschaftlich-medizinischen Verein
 für Böhmen »Lotos« in Prag. Redigiert von Dozent Dr. Emil Starckenstein.

Die Entropie als Mass für die Gleichförmigkeit der Temperatur- und Dichteverteilung.

Von Philipp Frank in Prag.

In populären Darstellungen wird der Satz von der Zunahme der Entropie oft dahin formuliert, daß sich alle Temperaturunterschiede in der Welt immer mehr und mehr ausgleichen, so daß sie schließlich dem »Wärmetod« entgegengeht. Die Entropie gibt also nach dieser Auffassung ein Maß dafür, wie weit sich die Welt diesem Temperatúrausgleich schon genähert hat. Wenn jemand so vorbereitet nun die Definitionen des Entropiebegriffes in den Lehrbüchern der theoretischen Physik zu studieren beginnt, wird er zunächst nicht wissen, wie diese Definitionen mit dem genannten populären Entropiebegriff zusammenhängen.

Diese Lücke möchte ich nun im folgenden durch die Betrachtung der Entropie einer speziellen Art von Körpern ausfüllen, die aber doch eine hinreichende Allgemeinheit dadurch gewinnen, daß wir beliebig variable Temperatur- und Dichteverteilungen zulassen. Bei diesen Körpern wird es vollkommen in Evidenz gesetzt werden, daß die Entropie wirklich ein Maß für den Grad ist, bis zu dem der Ausgleich der Temperaturen und Dichten bereits fortgeschritten ist.

Wir wollen also nicht das Weltall zum Gegenstand unserer Betrachtung machen, weil wir wenig exaktes darüber wissen, sondern eine Art von Körpern, die uns am genauesten bekannt ist, nämlich ein ideales Gas. Wir denken uns dieses in ein Gefäß von unveränderlichem Volumen V eingeschlossen und gegen jede Wärmezufuhr und jeden Wärmeverlust abgeschlossen, etwa wie eine Thermoflasche. Dieses Gas sei unsere Welt.

In dem Gefäß sei ein Mol (d. h. ein Grammolekül) des Gases enthalten. Am Anfange sollen Ungleichförmigkeiten der Dichte und Temperatur im Gase vorhanden sein. Die Erfahrung lehrt uns, daß diese Ungleichförmigkeiten sich allmählich ausgleichen und das Gas, wenn es sich selbst überlassen bleibt, einem Zustand zustrebt, in welchem eine gleichförmige Dichte und Temperatur herrscht.

Die Dichte in diesem Zustand, den wir den Normalzustand nennen wollen, sei s_0 (Dichte heiße »Anzahl der Grammoleküle

in der Volumeinheit^{«)}, die Temperatur T_0 . Die Entropie im Normalzustand wollen wir mit S_0 bezeichnen. Bevor der Temperatur- und Dichteausgleich eingetreten ist, wird offenbar die Entropie einen kleineren Wert haben als im Normalzustand. Die Differenz dieser Werte wird von den noch vorhandenen Ungleichmäßigkeiten abhängen.

Wodurch wird man nun am zweckmäßigsten diese Ungleichmäßigkeiten messen? Bezeichnen wir in irgendeinem Zustand die Temperatur mit T , die Dichte mit s , so werden diese Größen von Punkt zu Punkt des Gases verschiedene Werte haben; die Abweichungen vom Normalzustand in den einzelnen Punkten sind dann durch $s - s_0$, bzw. $T - T_0$ gegeben, die relativen Abweichungen durch $\frac{s - s_0}{s_0}$ bzw. $\frac{T - T_0}{T_0}$.

Bei Bildung des Durchschnittswertes der Abweichungen für das ganze Gas wird man die Abweichungen in den einzelnen Punkten zum Quadrat erheben, wie das bei Fehlerrechnungen üblich ist, damit sich die positiven und negativen Abweichungen bei der Summation nicht aufheben, sondern verstärken. Wir teilen also das Gas in lauter gleich große Volumelemente, die so klein gewählt sind, daß man innerhalb eines jeden die Dichte und Temperatur als konstant annehmen kann und bilden den Durchschnittswert der relativen quadratischen Abweichung vom Normalzustand für das ganze Gas. Wenn wir den Durchschnittswert einer Größe wie üblich durch einen darüber gesetzten Querstrich und das Volumelement mit $d\omega$ bezeichnen, so ist die Abweichung eines Zustandes vom Normalzustand durch die folgenden beiden Größen zu messen:

$$\begin{aligned} \overline{\left(\frac{s - s_0}{s_0}\right)^2} &= \frac{1}{V} \int \left(\frac{s - s_0}{s_0}\right)^2 d\omega \\ \overline{\left(\frac{T - T_0}{T_0}\right)^2} &= \frac{1}{V} \int \left(\frac{T - T_0}{T_0}\right)^2 d\omega \end{aligned} \quad 1)$$

Es ist also zu erwarten, daß sich die Entropie eines Gases in irgendeinem Zustand durch die in Gl. 1) definierten Abweichungsgrößen ausdrücken läßt. Das ist auch, wie wir zeigen wollen der Fall, wenn wir annehmen, daß die relativen Abweichungen vom Normalzustand nur klein sind, z. B. nicht mehr als 2% betragen. Wir bezeichnen die Wärmekapazität des Mols mit C und die absolute Gaskonstante mit R . Dann läßt sich, wie im folgenden gezeigt werden soll, die Entropie S in irgendeinem Zustand durch die Entropie des Normalzustandes und die Abweichungsgrößen mit Hilfe der folgenden einfachen Formel darstellen:

$$S = S_0 - \frac{1}{2} \left[C \left(\frac{T - T_0}{T_0} \right)^2 + R \left(\frac{s - s_0}{s_0} \right)^2 \right] \quad 2)$$

Diese Formel zeigt deutlich, daß die Entropie in irgendeinem Zustand aus der im Normalzustand durch Subtraktion positiver Größen entsteht, die den durchschnittlichen quadratischen Abweichungen vom Normalzustand proportional sind. Die Entropie ist also umso größer, je kleiner diese Abweichungen sind, erreicht also ihr Maximum, wenn sie vollständig verschwinden, was nur eintritt, sobald der Temperatur- und Dichteausgleich vollzogen ist. Die durch jede Inhomogenität der Dichte und Temperatur eintretende Entropieverminderung gegenüber dem Normalzustand wird also durch Gl. 2) deutlich in Evidenz gesetzt.

Zur Ableitung der Formel ist nur die Kenntnis der Entropie und inneren Energie eines idealen Gases von gleichförmiger Dichte und Temperatur erforderlich.

Die Entropie S_1 eines Mols von der Temperatur T und dem spezifischen Volumen v ist bekanntlich bis auf eine additive Konstante durch

$$S_1 = C \lg T + R \lg v \quad 3)$$

gegeben. Anstatt des spez. Volumens führen wir die Dichte s durch die Gleichung

$$v s = 1 \quad 4)$$

ein. Dann ist die Entropie S_n von n Molen nach Gl. 3) und 4) die folgende:

$$S_n = n S_1 = n C \lg T - n R \lg s \quad 5)$$

Diese Formeln wenden wir auf unser Gas an, indem wir es in lauter Volumelemente zerlegen, die so klein sind, daß innerhalb eines jeden T und s als konstant angesehen werden können. Die Anzahl der Mole im Volumelement ist dann

$$n = s d \omega \quad 6)$$

und die Entropie $S' d \omega$ des in einem solchen Element enthaltenen Gases beträgt:

$$S' d \omega = (s C \lg T - s R \lg s) d \omega \quad 7)$$

Die Entropie des ganzen Gases ist dann das Integral über das ganze Gasvolumen

$$S = \int S' d \omega$$

was nach Gl. 7)

$$S = \int (C s \lg T - R s \lg s) d \omega \quad 8)$$

ergibt. Die Entropie im Normalzustand erhält man daraus, wenn man für T und s die konstanten Werte T_0 und s_0 einsetzt. Wir bilden nur die Differenz $S - S_0$ wobei die additive Konstante, die wir bisher überall weggelassen haben, von selbst herausfällt, und erhalten:

$$S - S_0 = \int \left[C (s \lg T - s_0 \lg T_0) + R (s \lg s - s_0 \lg s_0) \right] d\omega \quad 9)$$

Aus dieser Gleichung muß nun Gl. 2) hergeleitet werden. Wir setzen:

$$s = s_0 + \sigma \quad T = T_0 + \tau \quad 10)$$

Die Quotienten $\frac{\sigma}{s_0}$ und $\frac{\tau}{T_0}$ setzen wir als klein gegen 1 voraus, weil die prozentuellen Abweichungen vom Normalzustand nur klein sein sollen, und wollen alle höheren als die zweiten Potenzen dieser kleinen Größen vernachlässigen. Wegen der Abgeschlossenheit des Gases gegen äußere Einflüsse müssen die Größen σ und τ gewissen Bedingungen genügen.

Erstens muß die Maße des ganzen Gases immer dieselbe sein wie im Normalzustand, nämlich 1 Mol. d. h.

$$\int s d\omega = \int s_0 d\omega = s_0 V = 1 \quad 11)$$

Daraus folgt wegen 10) offenbar

$$\int \sigma d\omega = 0 \quad 12)$$

Zweitens muß, da weder Arbeit noch Wärme dem Gase zugeführt wird, auch die gesammte innere Energie des Gases immer dieselbe sein wie im Normalzustand. Da die innere Energie eines Mols bei einem idealen Gas bis auf eine additive Konstante bekanntlich durch CT gegeben ist, so beträgt die der gesammten im Volumelement $d\omega$ enthaltenen Gasmaße offenbar $sCTd\omega$ und die Gesamtenergie des Gases, die immer ihrem Wert für den Normalzustand gleichzusetzen ist, beträgt:

$$\int CsTd\omega = \int Cs_0T_0d\omega = Cs_0T_0V \quad 13)$$

Daraus folgt wegen Gl. 10) und 12):

$$s_0 \int \tau d\omega + \int \sigma \tau d\omega = 0 \quad 14)$$

Wir gewinnen nun das gewünschte Resultat in der Weise, daß wir den Integranden in Gl. 9) nach Potenzen von s_0 und $\frac{\tau}{T_0}$

entwickeln, die höheren als die zweiten Potenzen dieser kleinen Größen vernachlässigen und das übrigbleibende mit Hilfe der Gl. 12) und 14) vereinfachen.

Aus Gl. 10) folgt offenbar

$$\lg T = \lg T_0 + \lg \left(1 + \frac{\tau}{T_0} \right) \quad (15)$$

Nun gilt bekanntlich, wenn x klein gegen 1 ist, die Näherungsformel

$$\lg (1 + x) = x - \frac{1}{2} x^2$$

Mit Hilfe dieser und der Gleichungen 10) und 15) erhalten wir

$$s \lg T - s_0 \lg T_0 = \frac{s_0}{T_0} \tau - \frac{s_0}{2T_0^2} \tau^2 + \sigma \lg T_0 + \frac{\sigma \tau}{T_0} \quad (16)$$

Genau wie Gl. 16) erhalten wir, wenn wir nur τ durch σ und T_0 durch s_0 ersetzen:

$$s \lg s - s_0 \lg s_0 = \sigma - \frac{1}{2s_0} \sigma^2 + \sigma \lg s_0 + \frac{1}{s_0^2} \sigma^2 \quad (17)$$

Jetzt können wir nach Gl. 9) mit Hilfe von 16) und 17) den gewünschten Ausdruck bilden. Bei der Integration über das ganze Volumen der Gasmaße hebt sich in Gl. 16) auf der rechten Seite das erste und das vierte Glied wegen Gl. 14) fort und das dritte Glied verschwindet dabei wegen Gl. 12). Ebenso verschwinden in Gl. 17) wegen Gl. 12) bei der Integration das erste und dritte Glied, während das zweite und vierte sich zusammenziehen lassen. Dann erhält man, wenn noch $s_0 V$ als Faktor herausgehoben wird, bei Berücksichtigung von Gl. 11):

$$S - S_0 = - \frac{1}{2} \int \left[\frac{C}{V} \left(\frac{\tau}{T_0} \right)^2 + \frac{R}{V} \left(\frac{\sigma}{s_0} \right)^2 \right] d\omega \quad (18)$$

woraus mit Hilfe von Gl. 1) die behauptete Gl. 2) folgt.

Es war mir hier nur darum zu tun, an dem idealen Gas ein Beispiel für die anschauliche Auffassung der Entropie aufzustellen. Auf die Bedeutung dieser Entropieformen für die von Smoluchowski und Einstein begründete und ausgebaute Theorie der Schwankungen von Temperatur und Dichte will ich an dieser Stelle nicht eingehen.

Prag, am 1. Februar 1916.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Lotos - Zeitschrift fuer Naturwissenschaften](#)

Jahr/Year: 1916

Band/Volume: [64](#)

Autor(en)/Author(s): Frank Phillip

Artikel/Article: [Die Entropie als Mass für die Gleichförmigkeit Temperatur- und Dichteverteilung 1-5](#)