

3. Thermodynamische Potentiale

Betrachten wir n Mole eines idealen Gases, so gelten zwei Beziehungen. Die erste Beziehung ist die *ideale Gasgleichung*, auch *thermische Zustandsgleichung* genannt:

$$pV = nRT \quad (1)$$

p bezeichnet hier den Druck, V das Volumen und T die absolute Temperatur. R ist eine Konstante.

Die zweite Beziehung ist die *kalorische Zustandsgleichung*:

$$E = \frac{3}{2} nRT \quad (2)$$

E ist die *innere Energie* des Gases; sie ist die Summe der kinetischen Energien aller Gasteilchen. Sie ist eine Zustandsfunktion, das heisst sie hängt von den Zustandsvariablen n und T ab. Eine weitere Zustandsfunktion ist die *Entropie* S , die ein Mass für die Unordnung in einem Gas ist. Je grösser die Unordnung, desto grösser die Entropie. Die ungefähre Änderung der Entropie bei Änderung der inneren Energie und des Volumens ist gegeben durch die Funktion

$$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV$$

dS ist ein totales Differential, also jenes lineare Taylorpolynom, das auch eine lineare Abbildung ist. Man sagt auch, die Entropie S sei ein *thermodynamisches Potential*.

Aufgabe 1a)

Das totale Differential an einen Punkt $(x_0, y_0, f(x_0, y_0))$ einer Funktion f in zwei Variablen ist gegeben durch

$$df = f_x(x_0, y_0)dx + f_y(x_0, y_0)dy$$

Daraus folgt, dass die Koeffizienten $\frac{1}{T}$ und $\frac{p}{T}$ gerade den partiellen Ableitungen $\frac{\partial S}{\partial E}$ und $\frac{\partial S}{\partial V}$ entsprechen.

Aufgabe 1b)

Aufgrund der Tatsache, dass die Koeffizienten die partiellen Ableitungen darstellen, kann der erste Koeffizient nach der Energie und der zweite nach dem Volumen integriert werden. Da diese jedoch Funktionen der Energie bzw. des Volumens sind, müssen sie umgeschrieben werden. Auflösen von Gleichung (2) nach $\frac{1}{T}$ liefert

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} = \frac{3nR}{2E}$$

Nach dem Integrieren erhält man für die Entropie als Funktion von Energie und Volumen folgenden Ausdruck:

$$S = \int \frac{3nR}{2E} dE = \frac{3}{2}nR \cdot \log(E) + f(V)$$

Um die Abhängigkeit $f(V)$ der Entropie vom Volumen zu erhalten, muss man die partielle Ableitung $\frac{p}{T}$ als eine Funktion des Volumens umschreiben und anschliessend integrieren. Wir formen die thermische Zustandsgleichung (1) um:

$$\frac{p}{T} = \frac{nR}{V}$$

Durch Integrieren erhält man wiederum die Entropie:

$$S = \int \frac{nR}{V} dV = nR \cdot \log(V) + g(E)$$

Für die Entropie eines idealen Gases erhält man zusammengefasst:

$$S = nR\left(\frac{3}{2}\log(E) + \log(V)\right)$$

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, dass es durchaus Sinn macht, die Entropie eines idealen Gases als ein Mass für die Unordnung aufzufassen, da sie mit wachsender Anzahl Moleküle wie auch mit wachsendem Volumen und wachsender Energie zunimmt.