Zusammenhang zwischen thermischer und kalorischer Zustandgleichung

$$dS = \frac{1}{T}\, dU - \sum_i \frac{a_i}{T}\, dA_i$$

$$\Rightarrow \qquad \frac{\partial}{\partial A_i}\left(\frac{1}{T}\right) = \frac{\partial^2 S}{\partial A_i \partial U} = \frac{\partial^2 S}{\partial U \partial A_i} = \frac{\partial}{\partial U}\left(\frac{-a_i}{T}\right)$$

Wir betrachten jetzt speziell ein Gas, d.h. $A_1 = V; a_1 = -p$ und führen intensive Größen ein:
mit $s = \frac{S}{N} \quad u = \frac{U}{N} \quad v = \frac{V}{N}$

$$(*) \qquad ds = \frac{1}{T}\, du + \frac{p}{T}\, dv$$

$$u = u(v,t) \qquad \Rightarrow \qquad du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_u dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv$$

$$\Rightarrow T ds = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] dv$$

Andererseits folgt aus $(*)$

$$T ds = T\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v dT + T\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T dv$$

Koeffizientenvergleich liefert schliesslich

$$\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v = \frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \qquad \left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T = \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right]$$

Gleichheit der zweiten Ableitungen von s bedeutet somit für ein Gas

$$\left(\frac{\partial}{\partial v}\left(\frac{\partial s}{\partial T}\right)_v\right)_T = \left(\frac{\partial}{\partial v}\left[\frac{1}{T}\left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v\right]\right)_T$$

$$\stackrel{!}{=} \left(\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial s}{\partial v}\right)_T\right)_v = \left(\frac{\partial}{\partial T}\left\{\frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right]\right\}\right)_v$$

$$\text{d.h.} \qquad \frac{1}{T}\cancel{\frac{\partial^2 u}{\partial v \partial T}} = -\frac{1}{T^2}\left[\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T + p\right] + \cancel{\frac{1}{T}\frac{\partial^2 u}{\partial T \partial v}} + \frac{1}{T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$$

$$\Rightarrow \qquad \boxed{\left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - p}$$

dies gibt einen Zusammenhang zwischen kalorischer $p = p(V,T)$ und thermischer Zustandsgleichung $U = U(V,T)$ des Gases.