

## Begriffe der klassischen Thermodynamik

Ein **thermodynamisches System** ist ein System mit vielen Freiheitsgraden.

**Thermodynamische Parameter** sind messbare Größen die ein thermodynamisches System charakterisieren, wie z.B. Druck  $P$ , Volumen  $V$ , Temperatur  $T$ , Magnetisierung  $M$ , Magnetfeld  $H$ , usw.

Ein **thermodynamischer Zustand** ist charakterisiert durch die Angabe von Werten für alle (relevanten) thermodynamischen Parameter.

**Thermodynamisches Gleichgewicht** herrscht wenn sich die thermodynamischen Parameter nicht mit der Zeit ändern (typischerweise sind thermodynamische Zustände im Gleichgewicht, Ausnahmen sind aber stationäre Nichtgleichgewichtszustände).

Die **Zustandsgleichung** verknüpft thermodynamische Parameter miteinander. Seien z.B.  $P, V, T$  die thermodynamischen Parameter, dann ist die thermische Zustandsgleichung  $f(P, V, T) = 0$ , was sich auch schreiben lässt als  $P = f_P(V, T)$ . Die Anzahl der frei wählbaren thermodynamischen Parameter ist damit um einen reduziert. Im obigen Beispiel entspricht die thermische Zustandsgleichung einer Fläche im 3-dimensionalen  $(P, V, T)$ -Raum. Die kalorische Zustandsgleichung verknüpft die Parameter  $U, V, T$  miteinander und lässt sich allgemein schreiben als  $g(U, T, V) = 0$ .

Eine **thermodynamische Transformation** entspricht der Änderung des thermodynamischen Zustandes. Bei einem thermodynamischen Gleichgewichtszustand tritt diese Änderung nur bei Änderung eines äußeren Parameters auf.

Bei einer **quasistatischen thermodynamischen Transformation** werden die äußeren Parameter so langsam geändert dass das System zu jedem Zeitpunkt im (oder sehr nahe am) Gleichgewicht ist. Die quasistatische Transformation ist **reversibel** wenn sie umgekehrt werden kann durch Umkehrung der Variation der äußeren Parametervariation. (Nicht jede quasistatische Transformation ist reversibel.)

**Arbeit** entspricht der aus der Mechanik bekannten makroskopischen Energieänderung, die vom System geleistete Arbeit ist  $\Delta W = PdV - HdM + \sigma dA + \tau dL + \dots$  wobei  $\sigma$ : Oberflächenspannung,  $A$ : Fläche,  $\tau$ : Linienspannung,  $L$ : Länge.

**Wärme** ist die von einem System bei einer Temperaturerhöhung ohne Verrichtung von Arbeit aufgenommene Energie. Die bei einer kleinen Temperaturänderung  $\Delta T$  aufgenommene Wärme  $\Delta Q$  definiert die Wärmekapazität  $C = \Delta Q / \Delta T$  die von den äußeren Randbedingungen (Druck, Volumen) abhängt.

Ein **Wärmereservoir** ist ein so großes System, dass es bei Abgabe oder Aufnahme einer endlichen Wärmemenge nicht die Temperatur ändert. Analog dazu: ein **Teilchenreservoir** ändert bei Abgabe oder Aufnahme einer endlichen Teilchenmenge nicht sein chemisches Potential.

Ein **isoliertes** (manchmal auch abgeschlossenes) System tauscht mit seiner Umwelt weder Energie noch Teilchen aus. Ein **thermisch isoliertes** System tauscht mit der Umwelt weder Wärme noch Teilchen aus, kann aber Arbeit verrichten. Eine thermodynamische Transformation eines thermisch isolierten Systems heißt **adiabatische Transformation**. Ein **geschlossenes** System tauscht mit seiner Umwelt Energie aus, aber keine Teilchen. Ein **offenes** System tauscht Energie und Teilchen aus.

**Mikrokanonisches Ensemble:** Teilchenzahl  $N$  und Energie  $E$  sind erhalten. **Kanonisches Ensemble:** Teilchenzahl  $N$  erhalten, Energie  $E$  im Mittel durch Temperatur  $T$  bestimmt. **Großkanonisches Ensemble:**  $N$  und  $E$  im Mittel durch  $\mu$  und  $T$  bestimmt.

Ein thermodynamischer Parameter ist **extensiv** wenn er proportional zur Stoffmenge oder Systemgröße ist, z.B.  $V, N, U, S, F \dots$ . Er ist **intensiv**, wenn er unabhängig von der Stoffmenge ist, z.B.  $P, \mu, T \dots$ . Das Produkt einer intensiven und einer extensiven Größe ist extensiv.

Das **ideale Gas** ist eine wichtige Idealisierung eines realen Gases bei dem die intermolekularen Wechselwirkungen vernachlässigt werden. Alle Gase verhalten sich bei genügender Verdünnung wie ideale Gase (asymptotisches Verhalten), nämlich  $PV/N = \text{konstant}$ , **Boyle-Mariottesches Gesetz**.

Mit der Zustandsgleichung des idealen Gases,  $PV = Nk_B T$ , wird die **absolute Temperaturskala** definiert, wobei  $k_B = 1,38 \times 10^{-23} J/K$  die **Boltzmannkonstante** ist und  $R = k_B N_A = 8,3 J/Kmol$  die **Gaskonstante** ist. Ein Mol eines Stoffes enthält  $N_A$  Moleküle, die Avogadro Konstante ist  $N_A = 6.02 \times 10^{23}$ .

## Hauptsätze der Thermodynamik

0. Zwei Systeme im Wärmekontakt haben im Gleichgewicht die gleiche Temperatur.
1. In einem isolierten (abgeschlossenen) System ist die Gesamtenergie konstant.
2. In einem thermisch isolierten System nimmt die Entropie nicht ab.
3. Die Entropie eines beliebigen Systems strebt am Temperatur-Nullpunkt gegen eine universelle Konstante.