

p <u>wirkt</u> auf S	$\exists A \in \text{Atom}(S) : [p]_A \text{ def.}$
p <u>arbeitsprozess</u> auf S	$[p]_{S'}$, def gdw. $S' \in \text{Sub}(S)$
p <u>zyklisch</u> auf S	$[p]_S = [p]_S$
p <u>identitäts-proz.</u> auf S	$p \in \mathcal{P}_S$ und $[p]_S = [p]_S$
$p \in \mathcal{P}_S$ <u>reversibel</u>	$\exists p^{\text{rev}} \in \mathcal{P}_S : p^{\text{rev}} \circ p \equiv \text{id}_S$ $\Rightarrow W_S(p^{\text{rev}}) = -W_S(p)$
<u>Arbeit</u> W_S	$W_A : \mathcal{P} \rightarrow \mathbb{R}$, $W_A(p' \circ p) = W_A(p) + W_A(p')$
<u>Zustandsgrösse</u> Z von S	$Z : \Sigma_S \rightarrow \mathbb{R}^n$, $\Delta Z(p) := Z(\sigma) - Z(\sigma_0)$ $\delta E = dE = \frac{\partial E}{\partial x} dx + \frac{\partial E}{\partial y} dy$
<u>innere Energie</u> U_S	$U_S : \Sigma_S \rightarrow \mathbb{R}$ ist Zustandsgr., $\Delta U_S(p' \circ p) = \Delta U(p) + \Delta U(p')$, $\Delta U_{A \vee B} = \Delta U_A + \Delta U_B$, $p \in \mathcal{P}_S \Rightarrow W_S = \Delta U_S$
<u>Wärme</u> Q_S (hin zu)	$Q_S(p) := \Delta U_S(p) - W_S(p)$, $Q_S(p' \circ p) = Q_S(p) + Q_S(p')$, $Q_{A \vee B}(p) = Q_A(p) + Q_B(p)$, $p \in \mathcal{P}_S \Rightarrow Q_S(p) = 0$, p zykl. $\Rightarrow Q_S(p) = -W_S(p)$, und $\oint \delta Q_A = -\oint \delta W_A$
$p \in \mathcal{P}_S$ <u>quasistatisch</u>	$[p(\lambda, \lambda')]$, $[p(\lambda, \lambda')] = \sigma_\lambda, \sigma_{\lambda'}$
differenzielle Grössen	$\Delta U_A = \int_{\sigma_\lambda}^{\sigma_{\lambda'}} dU_A$, $W_A = \int_{\sigma_\lambda}^{\sigma_{\lambda'}} \delta W_A$, $\delta Q_A = dU_A - \delta W_A$
p <u>adiabatisch</u> auf S	p quasistatisch und $\delta Q_S = 0$
R <u>Reservoir</u>	$U_R : \Sigma_R \rightarrow \mathbb{R}$ injektiv, $\forall p : W_R(p) \geq 0$, $\forall p_{\text{wirkend}(S)}, \forall \Delta U \exists "T_{\Delta U}(p)"$, $\Rightarrow \forall U_R(\sigma_2) \geq U_R(\sigma_1) :$ $\exists p \in \mathcal{P}_R[\sigma_1 \rightarrow \sigma_2]$
<u>Absolute Temperatur</u> T	$T := \tau(R, R_{\text{ref}}) T_{\text{ref}}^{\frac{p}{p_{\text{ref}}}}$, wobei $\tau(R_1, R_2) := -\frac{Q_{R_1}(p)}{Q_{R_2}(p)}$

$\mathcal{A}, \mathcal{S}, \mathcal{P}, \text{Sub}(S), \text{Atom}(S), \Sigma_A, \Sigma_S, \mathcal{R}, \mathcal{P}_S, [p]_S, [p]_S$

Interne Energie	$U(S, V, N) = \int dU$ $dU = TdS - pdV + \mu dN$
Entropie	$S(U, V, N) = \frac{1}{T}(U + pV - \mu N)$ $dS = \frac{1}{T}(dU + pdV - \mu dN)$
Helmholz Free Energy ($-U^*(S \rightarrow T)$)	$F(T, V, N) = U - TS$ $dF = -SdT - pdV + \mu dN$
Enthalpie ($-U^*(V \rightarrow -p)$)	$H(S, p, N) = U + pV$ $dH = TdS + Vdp + \mu dN$
Gibbs Free Energy ($-U^*((V, S) \rightarrow (-p, T))$)	$G(T, p, N) = U + pV - TS$ $dG = -SdT + Vdp + \mu dN$
Grand Potential ($-U^*((S, N) \rightarrow (T, \mu))$)	$\Omega(T, V, \mu) = U - TS - \mu N$ $d\Omega = -SdT - pdV - Nd\mu$
Maxwell's Relations	Other relations
$\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right _S = -\left. \frac{\partial p}{\partial S} \right _V$, $\left. \frac{\partial T}{\partial p} \right _S = \left. \frac{\partial V}{\partial S} \right _p$, $\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right _T = \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right _V$, $\left. \frac{\partial S}{\partial p} \right _T = -\left. \frac{\partial T}{\partial V} \right _p$	$\left. \frac{\partial S}{\partial U} \right _{V, N} = \frac{1}{T}$, $\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right _{N, U} = \frac{p}{T}$, $\left. \frac{\partial S}{\partial N} \right _{V, U} = -\frac{\mu}{T}$ $\left. \frac{\partial T}{\partial S} \right _V = \frac{T}{C_V}$, $\left. \frac{\partial T}{\partial S} \right _p = \frac{T}{C_p}$, $\left. \frac{\partial p}{\partial V} \right _T = -\frac{1}{VK_T}$
Gibbs-Helmholtz Equations	
$H = -T^2 \left. \frac{\partial(\frac{G}{T})}{\partial T} \right _p$, $\left. \frac{\partial H}{\partial p} \right _T = V - T \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right _p$, $U = -T^2 \left. \frac{\partial(\frac{F}{T})}{\partial T} \right _V$, $\left. \frac{\partial U}{\partial V} \right _T = T \left. \frac{\partial p}{\partial T} \right _V - p$, $G = -V^2 \left. \frac{\partial(\frac{p}{V})}{\partial V} \right _T$	
Gibbs-Duhem Eq.	$SdT - Vdp + Nd\mu = 0$
Euler-Gleichung	$U = TS - pV + \mu N$
<u>Carnot-Maschine:</u> $(S, R_1, R_2, p \in \mathcal{P}_{S \vee R_1 \vee R_2} \text{ zykl}(S))$ $\forall i : W_{R_i}(p) = 0$, und $\exists i : Q_{R_i}(p) \neq 0$. rev $\leftrightarrow p$ rev.	
(S, R_1, R_2, p) eine Carnot-Maschine. OBDA $Q_{R_2} > 0$.	
Wärmekraftmaschine	Wärmepumpe
$W_S < 0 \Rightarrow Q_{R_1} < 0$ Effizienz: $(T_2 < T_1)$ $\eta = \frac{ W_S(p) }{ Q_{R_1}(p) } \leq 1 - \frac{T_2}{T_1}$ $\eta_{\text{rev}} = \eta_C := 1 - \frac{T_2}{T_1}$	$T_2 > T_1 : \Rightarrow W_S(p) > 0$ Leistungszahl $\text{COP} = \frac{Q_{R_2}}{W_S} \leq \frac{1}{1 - \frac{T_1}{T_2}}$
Mit $f(x, y, z) = 0, \omega = \omega(x, y)$ (also $x = x(y, z)$ etc.) gilt: $\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right _z = \left. \frac{\partial y}{\partial x} \right _z^{-1}$, $-1 = \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right _z \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right _x \left. \frac{\partial z}{\partial x} \right _y$, $\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right _z = \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right _z \left. \frac{\partial y}{\partial \omega} \right _z$, $\left. \frac{\partial x}{\partial z} \right _\omega = \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right _\omega \left. \frac{\partial y}{\partial z} \right _\omega$, $\left. \frac{\partial x}{\partial y} \right _z = \left. \frac{\partial x}{\partial y} \right _\omega + \left. \frac{\partial x}{\partial \omega} \right _y \left. \frac{\partial \omega}{\partial y} \right _z$	

1. Hauptsatz Für jedes $S \in \mathcal{S}$ gilt: 1. $\forall \sigma_1, \sigma_2 \in \Sigma_S \exists p \in \mathcal{P}_S : p$ verbindet σ_1 mit σ_2 2. $\forall p, p' \in \mathcal{P}_S$ mit gleichem Start und endzustand : $W_S(p) = W_S(p')$ $\Rightarrow \forall S, \sigma \in \Sigma_S : \exists \text{id}_S^\sigma \in \mathcal{P}_S$ und $W_S(\text{id}_S^\sigma) = 0$ \Rightarrow falls $p \in \mathcal{P}_S$ rev. : $W_S(p^{\text{rev}}) = -W_S(p)$	
Entropiesatz In einem adiabatischen Prozess kann die Entropie eines (abgeschlossenen?) Systems nicht abnehmen. $p \in \mathcal{P}$ adiabatisch auf $S \Rightarrow S_S([p]_S) \leq S_S([p]_S)$ und = falls p rev.	
2. Hauptsatz Sei $S, R \in \mathcal{S}, R$ Reservoir, $S \wedge R = \emptyset$. $\Rightarrow \forall p \in \mathcal{P}_{S \vee R}$ zyklisch auf $S : W_S(p) \geq 0$	
Carnots Theorem Sei (S, R_1, R_2, p) eine reversible Carnot-Maschine, (S', R_1, R_2, p') eine Carnot-Maschine. OBDA $Q_{R_2}(p') > 0. \Rightarrow$ $-\frac{Q_{R_1}(p')}{Q_{R_2}(p')} \leq -\frac{Q_{R_1}(p)}{Q_{R_2}(p)}$ und falls p' rev., dann Gleichheit.	
Clausius-Theorem Seien $S, \{R_i\}_i^N \in \mathcal{S}$. Seien $\{p_i\}_i^N \in \mathcal{P}_{S \vee R_i}$ mit $W_{R_i}(p_i) = 0. p = \circ_i p_i$ zykl. auf S . $\Rightarrow \sum_i^N \frac{Q_{S(p_i)}}{T_i} \leq 0$ mit Gleichheit falls p rev. Falls quasistatisch dann $\oint \frac{\delta Q}{T} \leq 0$ mit Gleichheit falls p rev.	
Entropie: Sei $p = \circ_i p_i$. $dS = \frac{\delta Q}{T}$ $\left. \frac{\partial S_{\text{max}}}{\partial U_{S_i}} \right = 0$	
$S_S(\sigma) := \sum_{i=1}^N \frac{Q_{S(p_i)}}{T_i} + S_{\text{ref}} \equiv \int_{\sigma_{\text{ref}}}^\sigma \frac{\delta Q_S}{T} + S_{\text{ref}}$	
$\Delta S(p' \circ p) = \Delta S(p') + \Delta S(p)$ Konkav	
$\Delta S_{A \vee B} = \Delta S_A + \Delta S_B$ Homogen($S(\lambda X) = \lambda S(X)$)	
Supperadditiv($S(z_1 + z_2) \geq S(z_1) + S(z_2)$)	
Z_S <u>homogen</u> Grad $k: Z_{\lambda S}(\lambda \sigma) = \lambda^k Z_S(\sigma)$ <u>intensiv:</u> $T, P, k = 0$ <u>extensiv:</u> $U, S, V, N, k = 1$	
Extremalprinzipien: Bei Glg. $F _{V, T}^{\min}, U^{\min}, S^{\max}$	

Legendre Transformation ($A, D \subset \mathbb{R}^n, f : D \rightarrow \mathbb{R}$)	
A <u>konvex</u>	$\forall \lambda \in [0, 1], \forall x, y \in A : \lambda x + (1 - \lambda)y \in A$
f <u>konvex</u>	$\Gamma(f) = \{(x, t) \in D \times \mathbb{R} : t \geq f(x)\}$ konvex. ($\approx (f'')_{\text{lok}} > 0$) $\Rightarrow f(\lambda x + (1 - \lambda)y) \leq \lambda f(x) + (1 - \lambda)f(y)$
f <u>strikt kx</u>	$f(\lambda x + (1 - \lambda)y) < \lambda f(x) + (1 - \lambda)f(y)$
f <u>konkav</u>	$f(\lambda x + (1 - \lambda)y) \geq \lambda f(x) + (1 - \lambda)f(y)$
<u>Leg.TF</u> f^*	$f^*(p) = \sup_x [(px - f(x))]$ f^* ist konvex und $f^{**} = f$ falls f konvex. $f^*(p, y)$ konkav in y falls f konv in x, y
spez. $f : R \rightarrow R$	f konv und $p_0 = f'(x_0)$ $\Rightarrow f^*(p_0) = p_0 x_0 - f(x_0)$
	f konv und C^1 in $x_0 \Rightarrow p_0 = f'(x_0)$ $\Rightarrow f^* \in C^1 \wedge (f^*)'(p_0) = x_0$
	f strikt konv und $C^1 \Rightarrow f^*(p) = px - f(x)$ $x = (f')^{-1}(p), (f^*)' = (f')^{-1}$

<u>Wärmekap</u>	<u>isochor</u> : $C_V := \left. \frac{\delta Q}{\delta T} \right _V = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right _V$ <u>isobar</u> : $C_p := \left. \frac{\delta Q}{\delta T} \right _p = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right _p + p \left. \frac{\partial V}{\partial T} \right _p$
<u>isoth. Kompressibilität</u>	$\kappa_T := -\frac{1}{V} \left. \frac{\partial V}{\partial p} \right _T$
<u>Volumen- ausdehnungskoeff.</u>	$\alpha := \left. \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \right _p$ $\Rightarrow C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa_T}$
<u>Stabilitätsbedingungen</u>	$C_p \geq C_V \geq 0, \kappa_T \geq 0$
<u>molare Wärmekap.</u>	$c_x := \frac{C_x}{n}, n = \frac{N}{N_A}$
<u>Adiabatensexponent</u>	$\gamma := \frac{C_p}{C_V}$
<u>Adiabatische Wand</u> $\Delta V \Rightarrow P' = P''$	Lässt weder Wärme noch Teilchen durch. (Bewegl.)
<u>Diathermische Wand</u>	$\Delta T \Rightarrow \Delta U \Rightarrow T' = T''$
Gibbssche Phasenregel	$f = k + 2 - n,$ $k = \# \text{Komp}, n = \# \text{koexPh}$
Clausius-Clapeyron	Entlang Koex-Kurve zweier Phasen gilt: $\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{L_{12}}{T(V_2 - V_1)}$

Modelle	
Ideales Gas	$\delta W = -pdV$ $pV = nRT$ <small>thZg</small> $dU = (n)C_V dT$ <small>kalZg</small> $C_V := \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right _V$ $\left. \frac{\partial U}{\partial p} \right _T = 0$ $\alpha = \frac{1}{T}$ $\kappa_T = \frac{1}{p}$ $C_p - C_V = nR$ $\gamma = \frac{nR}{C_V} + 1$ $dU = -pdV$ <small>isoth</small> $pV^\gamma, TV^{\gamma-1}, T^\gamma p^{1-\gamma} = \text{const}$ <small>isoth</small>
Thermalisierung (Wärmeaustausch): $\frac{\partial S}{\partial U_A} = 0 \Rightarrow T_F^A = T_F^B, \Delta U_{A \vee B} = 0$ und $U_i = N_i C_V T_i$ $\Rightarrow C_V (N_A (T_F - T_A^{\text{init}}) + N_B (T_F - T_B^{\text{init}})) = 0$ $\Delta S_A(T, V) = N_A \left(C_V \log\left(\frac{T}{T_0}\right) + R \log\left(\frac{V}{V_0}\right) \right)$	
Isotrope paramagnetische Substanz	$\delta W = HdM$ $KH = MT$ <small>thZg(Curie)</small> $dU = C_M dT$ <small>kalZg</small> $C_M = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right _{\text{HM}}$ $\left. \frac{\partial U}{\partial H} \right _T = 0$ $dU = \frac{C_M K}{M} \left(-\frac{H}{M} dM + dH \right)$ Magnetische Carnot-Maschine $\eta = \eta_C$ $T = T_0 \exp\left(\frac{M^2 - M_0^2}{2KC_M}\right)$ <small>isoth</small> $W = \int HdM$ <small>isoth</small>

Phasenraum	$\Gamma_N = \mathbb{R}^{6N}$ für N Teilchen, $x = (q, p) \in \Gamma_N$ und $q = (q_1..q_n)$
Wahrscheinlichkeits- mass auf Γ_N	$d\mu(x) = \omega(x)dx$ $\omega(x)$: Wahrscheinlichkeitsdichte
Observable f	$f : \Gamma_N \rightarrow \mathbb{R}, x \mapsto f(x)$
Erwartungswert	$\langle f \rangle_\omega = \int dx \omega f$ $\langle f \rangle_{\omega_t} = \int dx \omega(x) f(\varphi_t(x))$
Entropie von $\omega(x)$	$S(\omega) := -k_B \int dx \omega \log(\omega)$
Zeitentwicklung ($H(x)$ ind. Fluss)	$\omega(x) = \omega_{t=0}(x). x \mapsto \varphi_t(x).$ $\omega_t(x) = \omega(\varphi_{-t}(x))$
Zeitmittelwert	$\frac{1}{T} \int_0^T dt \langle f \rangle_{\omega_t}$
Thermodynamisches Gleichgew.	$\langle f \rangle_{\bar{\omega}} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \langle f \rangle_{\omega_t}$ wobei $\bar{\omega} := \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T dt \omega_t$

Ergodenhypothese	Fast alle Bahnen mit E konstant besuchen fast alle Punkte in Γ_E mit gleicher Häufigkeit und immer wieder. Formell: $\forall E, \forall \omega(x) \equiv \tilde{\omega}(x) \delta(H(x) - E) : \bar{\omega} = \omega_E$ und somit $\langle f \rangle_{\bar{\omega}} = \langle f \rangle_{\omega_E}$
Satz über Max. Entropie:	Die mikrokan. Gesamtheit $\omega_E(x)$ maximiert für E, N fest die Entropie.
Gleichverteilungssatz:	$\left\langle x_i \frac{\partial H}{\partial x_j} \right\rangle_{\omega_E} = \delta_{ij} k_B T$
Mikrokanonisches Ensemble (S isoliert, Fix: E, N, V)	
<u>Gesamtheit</u>	$\omega_E(x) = \frac{1}{\Sigma} \delta(H(x) - E)$
<u>Zustandssumme</u>	$\Sigma(E, V, N) = \int_{\Gamma_N} dx \delta(H(x) - E)$
<u>Entropie</u>	$S(E, V, N) = k_B \log(\Sigma)$
Kanonisches Ensemble (S, R , Fix: N, V , Energieaustausch mit R)	
<u>Gesamtheit</u>	$\omega_\beta(x) = \frac{1}{Z} \exp(-\beta H(x))$
<u>Zustandssumme</u>	$Z(\beta, V, N) = \int dx e^{-\beta H(x)}$ $= \int_{\mathbb{R}} dE e^{-\beta E} \cdot \Sigma(E, V, N)$
<u>Freie Energie</u>	$F(\beta, V, N) = -k_B T \log(Z)$
<u>Entropie</u>	$S(\beta, V, N) = \frac{U-F}{T} = k_B \beta U + k_B \log(Z)$
Grosskanonisches Ensemble (S, R , Fix: V) Energie- und Teilchenaustausch mit R	
<u>Gesamtheit</u>	$\omega_{\beta, \mu}(N, x) = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta H(x) + \beta \mu N}$
<u>Zustandssumme</u>	$\Xi(\beta, V, \mu)$ $= \sum_{N=0}^\infty \int dx e^{-\beta H(x) + \beta \mu N}$ $= \sum_{N=0}^\infty z^N Z(\beta, V, N)$ $z = e^{\beta \mu}, \beta = \frac{1}{k_B T}$
<u>Potential</u>	$\Omega(T, V, \mu) = -k_B T \log(\Xi)$
<u>Teilchenzahl</u>	$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}_{T, V}$
<u>Entropie</u>	$S(T, V, N) = \frac{U - \Omega}{T}$ $= k_B \beta (U - \mu N) + k_B \log(\Xi)$

PH-Ü: 1.o: $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$ 2.o: $\Delta S_j = \Delta V_j = 0$	
$\Delta C_P = \frac{dP}{dT} \cdot VT \Delta \alpha,$	$N = \sum_i n_i$ $\Sigma = \frac{N!}{\prod n_i!}$
$S = -k_B \sum_i \log\left(\frac{n_i}{N}\right)$	$U = \sum_i \varepsilon_i n_i$ $n_i = A \exp(-\beta \varepsilon_i)$