

1 Definitionen

Arbeit $W_A : \mathcal{P} \rightarrow \mathbb{R} : W_A < 0$: System leistet Arbeit, $W_A(p' \circ p) = W_A(p') + W_A(p)$
 $\delta W = -p dV = -M dH = H dM = F dL = \sigma dA$
Arbeitsprozesse auf S Prozesse, die genau auf S wirken, d.h. $\mathcal{P}_S = \{p \in \mathcal{P} | [p]_S, \text{ ist def genau für } S' \in \text{Sub}(S)\}$. Arbeitsprozesse sind adiabatisch.
Zyklische Proz auf S in S: $[p]_S = [p']_S, p \in \mathcal{P}$
Identitätsprozesse $[p]_S = [p']_S, p \in \mathcal{P}_S$

2 Der 1. Hauptsatz

1. Hauptsatz Für jedes System $S \in \mathcal{S}$ gilt:

- (i) $\forall \sigma_1, \sigma_2 \in \Sigma_S \exists p \in \mathcal{P}_S : [p]_S = \sigma_1, [p']_S = \sigma_2$ oder $\exists p' \in \mathcal{P}_S : [p']_S = \sigma_2, [p]_S = \sigma_1$.
- (ii) $\forall p'' \in \mathcal{P}_S : [p'']_S = [p], [p'']_S = [p] : W_S(p'') = W_S(p)$

Folgen: $W_S(\text{id}_S^0) = 0$ und $W_S(p^{\text{rev}}) = -W_S(p)$
Innere Energie eines Systems S im Zustand $\sigma \in \Sigma_S$ ist $U_S(\sigma) = W_S(p) + U_0$, falls $p \in \mathcal{P}_S$ σ_0 in σ überführt, bzw. $U_S(\sigma) = -W_S(p') + U_0$, falls $p' \in \mathcal{P}_S$ σ in σ_0 überführt.

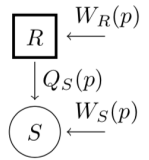
Wärme Sei $p \in \mathcal{P}$ beliebig. Die S zufließende Wärme ist def als $Q_S(p) := \Delta U_S(p) - W_S(p)$.

Quasistatische Prozesse sind (intuitiv) AP, die durch C^1 -Kurve $\gamma : [0, 1] \rightarrow M$ beschrieben s, d.h. S bleibt auf der Zustandsmannigfaltigkeit M.

3 Der 2. Hauptsatz

Reservoir ist ein System $R \in \mathcal{S}$, für das $U_R : \Sigma_R \rightarrow \mathbb{R}$ injektiv ist, $W_R(p) \geq 0$ für alle $p \in \mathcal{P}$ gilt und zwei Kopien immer durch ein Reservoir ersetzt werden können.

2. Hauptsatz Sei $S \in \mathcal{S}$ ein beliebiges System und $R \in \mathcal{S}$ ein Reservoir. Dann gilt für alle $p \in \mathcal{P}_{S \vee R}$, welche zyklisch sind auf S, dass $W_S(p) \geq 0$.

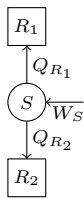


Carnot-Vorb Für $p \in \mathcal{P}_{S \vee R_1 \vee R_2}$, nicht Q_{R_1}, Q_{R_2} beide 0, gilt (i) $Q_{R_1} \leq 0$ und $Q_{R_2} \leq 0$ nicht gleichzeitig, (ii) $\frac{Q_{R_1}}{Q_{R_2}} < 0$, falls p rev ist.

Beweis (i) Ang $Q_{R_i} \leq 0$. $W_S = Q_{R_1} + Q_{R_2} < Q_{R_2}$, def $q \in \mathcal{P}_{R_2}$ sd $\Delta U(q \circ p) = 0 \Rightarrow q \circ p$ zykl auf $S \vee R_1 \stackrel{2.HS}{\Rightarrow} Q_{R_1} < 0$ (i). (ii) $Q_{R_i}(p^{\text{rev}}) = -Q_{R_i}(p) \stackrel{(i)}{\Rightarrow} Q_{R_1}, Q_{R_2} \geq 0$ nicht erlaubt.

Carnot Betrachte zwei Maschinen S, S' in S, die unter $p \in \mathcal{P}_{S \vee R_1 \vee R_2}$ (rev) bzw. $p' \in \mathcal{P}_{S \vee R_1 \vee R_2}$ zwischen R_1, R_2 operieren. Wähle $Q_{R_2}(p') > 0, Q_{R_2}(p) > 0$.

- (i) $-\frac{Q_{R_1}(p')}{Q_{R_2}(p')} \leq -\frac{Q_{R_1}(p)}{Q_{R_2}(p)}$,
- (ii) $\frac{Q_{R_1}(p)}{Q_{R_2}(p)}$ ist universell, dh hängt nur von Reservoirs $R_{1,2}$ ab, nicht von S, p.



Beweis (i) p^{rev} (" = -p"), p' parallel: $\tilde{S} = S \vee S' \vee R_0'$, oBdA $Q_{R_2} = Q'_{R_2} \stackrel{2.HS}{\Rightarrow} 0 \leq W_{\tilde{S}} = -Q_{R_1} + Q'_{R_2}$. (ii) $p' = p^{\text{rev}'}$, tausche -, dann $\geq \leq$, also Gleichheit.

4 Temperatur, 0. HS (Qkalt = QR2 > 0)

τ-Funktion $\tau(R_1, R_2) := -\frac{Q_{R_1}}{Q_{R_2}} = \tau(R_2, R_1)^{-1}$. Dann gilt $\tau(R_1, R_2)\tau(R_2, R_3) = \tau(R_1, R_3)$.

Beweis Verbinde 2 Maschinen zyklisch, oBdA $Q'_{R_2} = -Q_{R_2} \Rightarrow \tilde{p} \in \mathcal{P}_{\tilde{S} \vee R_1 \vee R_3}$ rev (da alles rev) $\Rightarrow \tilde{p} \rightarrow \tau(R_1, R_3) = -\frac{Q_{R_1}}{Q'_{R_3}}, \tau(R'_2, R_3) = \tau(R_1, R_3)$.

Temp $T = \tau(R, R_{\text{ref}})T_{\text{ref}}$, insb $\tau(R_1, R_2) = \frac{T_1}{T_2}$
Carnot-Effizienz Für Effizienz $\eta = \frac{|W_S|}{|Q_{R_1}|}$ einer nicht-trivialen rev zykl Wärmekraftmaschine (WKM) S gilt $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$, wobei $T_1 > T_1, Q_{R_1} < 0$. Andere WKM kann max diese Effizienz erreichen. Leistungszahl $\text{COP} := \frac{Q_{R_2}}{W_S} \leq \frac{1}{1 - T_1/T_2}$.

Beweis WKM $\Rightarrow 0 > W_S = Q_{R_1} + Q_{R_2} \Rightarrow \eta = \frac{W_S}{Q_{R_1}}$
Gleichgewicht $R_1 \sim R_2$ herrscht für gleiche Temperaturen, also $\tau(R_1, R_2) = 1$.

GGW bedeutet $\tau(R_1, R_2) = 1$, Not $R_1 \sim R_2$.
0. Hauptsatz fordert Transitivität d GGW. Dies folgt aus der Äquivalenzrelation ~ bzw. aus τ.

Temperatur eines Wärmeflusses $S = S_1 \vee S_2 \in \mathcal{S}, p \in \mathcal{P}$. Für $Q_{R_2}(p) =: Q \neq 0$ fließt Wärme zwischen S_1 und S_2 bei Temperatur T, falls R_1, R_2 bei T und $p_i \in \mathcal{P}_{S_i \vee R_i}$ existieren, sodass $W_{S'}(p_i) = W_{S'}(p)$ für alle Systeme $S' \in \mathcal{S}$ mit $S' \vee S_{i+1} = \emptyset$ und $[p_i]_{S_i} = [p]_{S_i}, [p_i]_{S_i} = [p]_{S_i}$ für $i = 1, 2$.

Temperatur rev Wärmeflüsse Für rev Proz mit $Q \neq 0$ gilt: kann man Wärmefluss Temp zuordnen, sind Teilproz $p_i \in \mathcal{P}_{S_i \vee R_i}$ rev u Temp d Wärmeflusses eindeutig.

5 Entropie

Clausius $S \in \mathcal{S}, \{R_i\}_{i=1}^N, T(R_i) = T_i. \forall i p_i \in \mathcal{P}_{S \vee R_i}$ Arbeitsprozess auf S, R_i mit $W_{R_i}(p_i) = 0$, so dass der Prozess $p := p_N \circ \dots \circ p_1$ definiert und insgesamt zyklisch auf S ist. Dann gilt $\sum_i \frac{Q_S(p_i)}{T_i} \leq 0$ und Gleichheit für rev p.

Beweis (i) Erweitere mit C_i Maschinen zykl zw R_i, R_0 unter q_i mit $Q_{R_i}(q_i) = Q_S(p_i)$. Dann $-\frac{Q_0^i}{Q_S(p_i)} \stackrel{\tau}{=} \frac{T_0}{T_i}$ und 2. HS $\Rightarrow 0 \geq -\frac{1}{T_0} \sum Q_0^i = \sum \frac{Q_S(p_i)}{T_i}$. (ii) wechse Vorz.

Entropie Sei S in S ein System und $\sigma_{\text{ref}} \in \Sigma_S$ ein beliebiger, aber fixer Zustand darauf, und $S_{\text{ref}} \in \mathbb{R}$. Für einen Zustand $\sigma \in \Sigma_S$ definieren wir die Entropie $S_S(\sigma) = \sum_{i=1}^N \frac{Q_S(p_i)}{T_i} + S_{\text{ref}}$, wobei $[p]_S = \sigma_{\text{ref}}, [p]_S = \sigma$. Für quasistatische Prozesse $S_S(\sigma) = \int_{\sigma_{\text{ref}}}^{\sigma} \frac{\delta Q_S}{T} + S_{\text{ref}}$ über den zugehörigen Pfad eines rev Proz.

Entropiesatz Für adiab Proz $p \in \mathcal{P}$ (nicht \mathcal{P}_S !) auf $S \in \mathcal{S}$ gilt $S_S([p]_S) \leq S_S([p]_S)$ ("=" für rev).

Beweis $Q_S(p) \stackrel{\text{adiab}}{=} 0$, wähle rev Rückproz p', Clausius $0 \geq \oint \frac{\delta Q_S}{T} = (\int_p - \int_{p'}) \frac{\delta Q_S}{T} = 0 + S_S([p]_S) - S_S([p]_S)$.
Konkavität Für $\alpha', \alpha'' > 0$ mit $\alpha' + \alpha'' = 1, \sigma' \in \Sigma_{S'}, \alpha' \sigma' \in \Sigma_{\alpha' S'}, \sigma'', \alpha'' \sigma''$ analog. Dann gilt $S(\alpha' \sigma' + \alpha'' \sigma'') \geq \alpha' S(\sigma') + \alpha'' S(\sigma'')$.
 Konkavität ist gleichbed mit negativer Semidef vom Entropie-Hessian: $\frac{\partial^2 S}{\partial U^2} \leq 0, \det \partial^2 S \geq 0$.

Stabbed $C_V \geq 0, \kappa_T \geq 0, C_p \geq 0, C_p - C_V \geq 0$
Entropieeigenschaften Es sind äquivalent:

- (i) S(σ) ist linear zwischen σ', σ''
- (ii) S(σ' + σ'') = S(σ') + S(σ'') (GGW)
- (iii) ∇S(σ') = ∇S(σ'') (für S: T, p, μ im GGW)

Gibbs-Duhem Rel $S dT - V dp + N dμ = 0$, von p, T, μ sind nur zwei Grössen unabhängig.

Mischentropie $S_{\text{mix}} = k_B \sum_i N_i \log \frac{V_i}{V}$

6 Thermodynamische Potentiale

$dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN, S = \frac{1}{T}(U + pV - \mu N)$

$dU = T dS - p dV + \mu dN, U = TS - pV + \mu N$

$dF = -S dT - p dV + \mu dN, F = U - TS = -pV + \mu N$

$d\Omega = -S dT - p dV - N d\mu, \Omega = F - \mu N = -p(T, \mu)V$

$dH = T dS + V dp + \mu dN, H = U + pV = TS + \mu N$

$dG = -S dT + V dp + \mu dN, G = F + pV = \mu(T, p)N$

U, F, G, Ω sind konkav in T, p, μ.

U, F, H (G, Ω) sind konvex (linear) in V, N.

Homogene ZV Sei S in S, X_S, s.d. $\forall \lambda \in \mathbb{R} \exists ZV X_{\lambda S}$ auf λS. Solche ZV homogen vom Grad k, falls $X_{\lambda S}(\lambda \sigma) = \lambda^k X_S(\sigma) \forall \sigma \in \Sigma_S, \forall \lambda \in \mathbb{R}$.

$C_V := \frac{\partial Q}{\partial T} \Big|_V = \frac{\partial U}{\partial T} \Big|_V = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_V = -T \frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \Big|_V$

$C_P := \frac{\partial Q}{\partial T} \Big|_p = \frac{\partial H}{\partial T} \Big|_p = T \frac{\partial S}{\partial T} \Big|_p = -T \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \Big|_p$

Koeffizienten $\kappa_T := -\frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial p} \Big|_T, \alpha := \frac{1}{V} \frac{\partial V}{\partial T} \Big|_p$

$C_p - C_V = TV \frac{\alpha^2}{\kappa_T} \stackrel{id}{=} nR$

7 Mehrstoffsysteme

Entropie $dS = \frac{1}{T} dU + \frac{p}{T} dV - \sum_i \frac{\mu_i}{T} dN_i$

Chem. Pot $\mu_i = \mu_i(T, p, c_1, \dots, c_r), c_i = \frac{N_i}{N}$

Mischungen $U_1 + U_2 = U + \Delta U, T_{E,1} = T_{E,2}$

Gibbsche Phasenregel f = Stoffe + 2 - Phase

7.1 Ideale Mischungen

Ideale Mischungen erfüllen $\Delta U = 0$ bei rev adiabatischer Entmischung \Rightarrow vollst d Therm. d reinen Komponenten bestimmt.

Potentiale Für $X \in \{U, S, F, G\}$ gilt $X = \sum_i X_i$

Chem Pot $\mu_i(T, p, \{N_i\}) = \mu_i^0(T, p_i)$

Daltons Gesetz $p = \sum_i p_i$

Id Mischung id Gase Annahme: id Gas

$G(T, p, \{N_i\}) = \sum_i G_i(T, p_i, N_i)$

$G_i(T, p_i, N_i) = G_i(T, p, N_i) + N_i RT \log \left(\frac{N_i}{N}\right),$

$\mu_i(T, p, \{N_i\}) = \mu_i^0(T, p) + RT \log c_i,$

$S(T, p, \{N_i\}) = \sum_i S_i(T, p, N_i) - R \sum_i N_i \log c_i$

7.2 Verdünnte Mischungen

Annahmen Lösungsmittel mit $c_1 \approx 1$ sowie gelöste Stoffe mit $c_i \ll 1$ für $i = 2, \dots, r$.
 $U(T, p, \{N_i\}) \approx \sum_i N_i \tilde{u}_i(T, p), \tilde{u}_i \approx \frac{U_i}{N_i}$
 $V(T, p, \{N_i\}) \approx \sum_i N_i \tilde{v}_i(T, p), \tilde{v}_i \approx \frac{V_i}{N_i}$

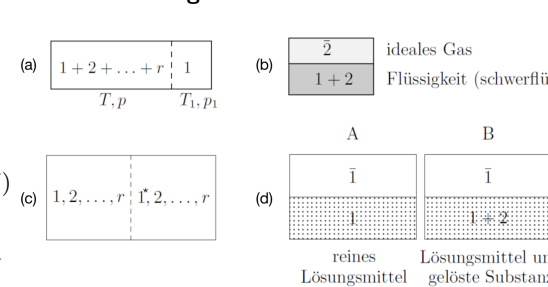
$\tilde{G}(T, p, \{N_i\}) = \sum_i N_i \tilde{\mu}_i^0(T, p) + RT N_i \log c_i$

$\tilde{\mu}_i(T, p, \{c_i\}) = \tilde{\mu}_i^0(T, p) + RT \log c_i$

$\tilde{\mu}_1(T, p, \{c_i\}) = \tilde{\mu}_1^0(T, p) - \sum_{i=2}^r RT c_i$

$\frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial T} \Big|_p = -S_i^0 + R \log c_i, \frac{\partial \tilde{\mu}_i}{\partial p} \Big|_T = \tilde{v}_i, \frac{\partial \mu/T}{\partial T} \Big|_p = \frac{-h}{T^2}$

7.3 Anwendungen



Osmotischer Druck (a) GGWbed $T = T_1, \mu_1(T, p, \{c_i\}) = \mu_1^0(T, p_1)$. Dann $RT \sum_{i=2}^r c_i = \tilde{\mu}_1^0(T, p) - \mu_1^0(T, p_1) \stackrel{c_i \ll 1}{\approx} \mu_1^0(T, p) - \mu_1^0(T, p_1) \stackrel{p \approx p_1}{\approx} \frac{\partial \mu_1^0}{\partial p} \Big|_T (p - p_1) = v_1(p - p_1) = W$.

Henry Ges (b) GGWbed $\tilde{\mu}_2^0(T, p) = \mu_2(T, p). \frac{RT}{p} \stackrel{id}{\approx} \tilde{v} \approx \tilde{v} - \tilde{v} = \frac{\partial \tilde{\mu}_2^0 - \mu_2^0}{\partial p} \Big|_T = RT \frac{\partial \log c_2}{\partial p}, c_2 \propto p$.

Konzentrationsverh in 2 nicht mischb Lösungsm (c), GGWbed $\tilde{\mu}_i^0(T, p) + RT \log c_i = \tilde{\mu}_i^0(T, p) + RT \log \bar{c}_i \Rightarrow \frac{\bar{c}_i}{\mu_i} = \exp \left(\frac{\tilde{\mu}_i^0 - \mu_i^0}{RT} \right)$, also unabhängig von $c_j \neq i$.

Phasengw binärer Systeme (d) GGWbed: $\tilde{\mu}_1^0(p^*, T^*) \stackrel{A}{=} \mu_1(p^*, T^*), \tilde{\mu}_1^0(p, T) \stackrel{B}{=} \mu_1(p, T) - RT c_2$. Taylor (auch $\tilde{\mu}_1^0$): $\mu_1^0(T^* + \Delta T, p^* + \Delta p) = \mu_1^0(T^*, p^*) + v_1 \Delta p - s_1 \Delta T$ mit $\Delta T = T - T^*$. Allgemein: $(\tilde{v}_1 - v_1) \Delta T - (\tilde{s}_1 - s_1) \Delta p = -RT c_2$. Dampfdruckerniedrigung: $\Delta p \stackrel{\Delta T=0}{=} -\frac{RT c_2}{\tilde{v}_1 - v_1}$ (Raoult).

Gefrierpunktserniedrigung: $\Delta T \stackrel{\Delta p=0}{=} -\frac{RT c_2}{\tilde{s}_1 - s_1}$.

Sättigungskonz GGWbed $\tilde{\mu}_2^0(T, p) = \tilde{\mu}_2^0(T, p) + RT \log c_2^s(T, p)$, daher $\tilde{v}_2 - \tilde{v}_2 = -RT \frac{\partial \log c_2^s}{\partial p} \Big|_T$.

Reinstoff lösen $dG = \tilde{\mu}_2^0(T, p) (-dN_2) + \tilde{\mu}_2^0(T, p) dN_2 = -RT \log c_2^s(T, p) dN_2$

7.4 Chemische Gleichgewichte

Reaktionen $\sum_{i=1}^r \nu_i^k A_i = 0$ für $k = 1, \dots, s$.

Umsatz $N_i = N_i^0 + \sum_{k=1}^s \nu_i^k \lambda^k$.

GGWsbedingung bei $p, T = const.$ ist G minimal ($0 = dG = \sum_{i=1}^r \mu_i dN_i \Rightarrow \sum_{i=1}^r \nu_i^k \mu_i = 0$).

Massenwirkungsgesetz (endotherm $\Delta H > 0$) $K(T, p) := \prod c_i^{\nu_i} = \exp \left(-\frac{RT}{RT} \sum_i \nu_i \mu_i^0(T, p) \right)$

8 Extremalprinzipien

Extremalprinzip der Entropie Für $S \in \mathcal{S}$, $\sigma \in \Sigma_S$ sowie jede mögliche disjunkte Aufteilung von S in Subsysteme $S', S'' \in \mathcal{S}$ ($S = S' \vee S''$) gilt $S_S(\sigma) = \max_{\sigma'+\sigma''=\sigma} S_{S'}(\sigma') + S_{S''}(\sigma'')$.

Entropie ist maximal im Gleichgewichtszustand.

Extremalprinzip der freien Energie Bei konstanten V, T ist F im vollständigen GGW minimal. $F(T, V', N') + F(T, V'', N'') \geq F(T, V' + V'', N' + N'')$. Beachte T -Limit & $F = U - TS$.

Extremalprinzip der Gibbs Energie Bei konstanten p, T ist G im GGW minimal. $G(T, p, N'_1, \dots, N'_r) + G(T, p, N''_1, \dots, N''_r) \geq G(T, p, N'_1 + N''_1, \dots, N'_r + N''_r)$.

Gehemtes GGW: kein Austausch

$$S_S(\sigma) = S_S(\sigma' \vee \sigma'') = S_{S'}(\sigma') + S_{S''}(\sigma'')$$

Unvollst. GGW: Stoff- od. Energie-Austausch

$$\text{Diath: } 0 = \frac{\partial S'(U' - \Delta U)}{\partial(\Delta U)} + \frac{\partial S''(U'' - \Delta U)}{\partial(\Delta U)} = \frac{1}{T'} - \frac{1}{T''}$$

$$\text{Bew adiab: } dV = 0 = dU = (p' - p'') dV''$$

Beweglich diatherman: vollständiges GGW

Semipermeable Membran für Stoff i : $\mu'_i = \mu''_i$

Vollst. GGW: vollständiger Austausch

$$S_S(\sigma) = S_S(\sigma' + \sigma''), \text{ siehe } S\text{-Extremalprinzip}$$

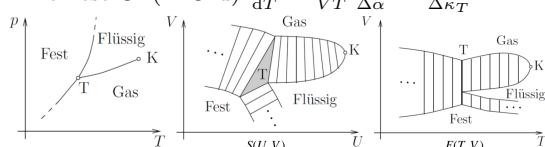
9 Phasen

Gibbsche Phasenregel $f = 3 - \text{Phasen}$

Ehrenfest-Klassifiz: n -te Ableitung von G unstetig

$$\text{Clausius-Clap (1.O)} \quad \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{S_2 - S_1}{V_2 - V_1} = \frac{L_{12}}{T(V_2 - V_1)}$$

$$\text{Ehrenfest Gl (2. Ord)} \quad \frac{dp}{dT} = \frac{1}{VT} \frac{\Delta c_p}{\Delta \alpha} = \frac{\Delta \alpha}{\Delta \kappa T}$$



10 Statistische Mechanik

Gefäß $\Lambda \subset \mathbb{R}^3$, Phasenraum $\Gamma_N = \mathbb{R}^{6N}$

Zustände als \mathbb{P} -Mass $d\mu(x) = \omega(x) dx$

Hamilton-Zeiterevolution $\omega_t(x) = \omega(\phi_{-t}(x))$

Mittelwerte (mit Liouville det $D\phi_t = 1$)

$$\langle f \rangle_{\omega_t} = \int_{\Gamma_N} \omega_t(x) f(x) dx = \int_{\Gamma_N} \omega(x) f(\phi_t(x)) dx$$

$$\langle f \rangle_{\bar{\omega}} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \langle f \rangle_{\omega_t} dt, \text{ wobei } \bar{\omega} := \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T \omega_t dt$$

Poincare-Wiederkehrsatz Für volumenerhaltende Flüsse sind fast alle Punkte $x_0 \in \Gamma_N$ Wiederkehrpunkte, d.h. $\phi_t(x_0)$ kommt x_0 immer wieder beliebig nahe. Daher konvergiert $\langle f \rangle_{\omega_t}$ für $t \rightarrow \infty$ für die meisten Zustände nicht.

10.1 Entropie

Entropie $S(\omega) := -k_B \int_{\Gamma_N} \omega(x) \log(\omega(x) h^{3N}) dx$

Konkativität Für $\omega = \lambda \omega_1 + (1 - \lambda) \omega_2$, $0 \leq \lambda \leq 1$ gilt $S(\omega) \geq \lambda S(\omega_1) + (1 - \lambda) S(\omega_2)$ mit Gleichheit für $\lambda = 0, 1$ oder $\omega_1 = \omega_2$.

Trennungssatz Sei ω ein Zustand auf $\Gamma_N = \Gamma_{N_1} \times \Gamma_{N_2}$ mit $N = N_1 + N_2$. Dann gilt $S(\omega) \leq S(\omega_1) + S(\omega_2)$ ("=" bei $\omega(x_1, x_2) = \omega_1(x_1) \omega_2(x_2)$). Dabei sind ω_1, ω_2 die Randverteilungen von ω .

Hamiltonsches Erhaltung $S(\omega_t) = S(\omega)$ mit $\omega_t(x) = \omega(\phi_{-t}(x))$, ϕ_t der Hamiltonsche Fluss.

Monotonie Für $\bar{\omega}_T := \frac{1}{T} \int_0^T \omega_t dt$ gilt $S(\bar{\omega}_{nT}) \geq S(\bar{\omega}_T)$ für $T > 0$ und $n = 1, 2, \dots$

Gibbsches Variationsp Unter allen Zuständen zu festen N, E max GGWzustand die Entropie.

Maximierer der Entropie Sei $\Omega \subset \Gamma_N$ eine Teilmenge des Phasenraums mit endlichem Volumen $0 < |\Omega| < \infty$ und ω eine \mathbb{P} -Verteilung mit $\text{supp}(\omega) \subset \Omega$. Unter diesen Verteilungen maximiert $\omega_{\text{unif}}(x) \equiv |\Omega|^{-1}$ die Entropie.

10.2 Mikrokan Gesamtheit (MKG) $(E, \{X\}, N)$

Konstant sind E, V, N

$$\text{Zustand } \omega_E(x) := \frac{1}{\Sigma(E)} \delta(\mathcal{H}(x) - E)$$

$$\text{MK ZS } \Sigma(E) = \int_{\Gamma_N} \delta(\mathcal{H}(x) - E) dx, \Phi(E) = \int_{\Gamma_N} \delta(\mathcal{H}(x) - E) dx$$

Ergodenhypothese $\langle f \rangle_{\bar{\omega}} = \langle f \rangle_{\omega_E}$, insb existiert $\langle f \rangle_{\bar{\omega}} \equiv \text{GGW}$. Fast alle Bahnen d Energie E kommen jedem Punkt in $\Gamma_N(E)$ immer wieder (gleichmässig oft) beliebig nahe. Oder: Das einzig unter ϕ_t invariante \mathbb{P} -Mass auf Γ_N ist d MKG. Oder: Der GGWzustand eines Systems der Energie E ist d MKG. Überprüfen: expliziter Fluss $(q(t), p(t))$ u zeige, d alle Punkte erreicht werden.

MKG maximiert Entropie für feste E, N .

$$\text{Entropie } S = k_B \log(\Sigma(E, V, N) / h^{3N})$$

Innere Energie $U = E$ invertiere $S(E, V, N)$

$$\text{Mona id Gas } \mathcal{H}(x) = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + U(q), \Sigma = \int_{\Gamma_N} \frac{d^3x}{h^3} \theta(E - \mathcal{H}(x)) dx = \frac{d^3x}{h^3} \int_{\{\mathcal{H}(x) \leq E\}} dx = \frac{d^3x}{h^3} (V^N \cdot (2mE)^{3N/2} V_{3N}^0): dx = d^3N p d^3N q$$

Energie im Rand $d\mu = \Phi(E)^{-1} \theta(E - \mathcal{H}(x)) dx$ mit $\Phi(E) = \int_{\{\mathcal{H}(x) \leq E\}} dx$ liefert für grosse Systeme dieselbe Entropie wie ω_E . Integral $\Phi(E)$ erhält grössten Beitrag aus Zuständen mit Energien E .

Gleichverteilungssatz I Es gilt $\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \rangle = \delta_{ij} \left[\frac{d}{dE} \log \Phi(E) \right]^{-1} = \int_{\Gamma_N} \frac{\delta(\mathcal{H}(x) - E)}{\Sigma(E)} x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} dx$, mit $\langle \cdot \rangle$ über GGW \mathbb{P} -Verteilung und Koordinaten $(x_1, \dots, x_{2f}) = (q_1, p_1, \dots, q_f, p_f)$.

Gleichverteilungssatz II Entropie $S(E) = k_B \log(\Sigma(E) / h^{3N})$ und $\log \Sigma(E) \stackrel{N \gg 1}{\approx} \log \Phi(E)$ folgt $\langle x_i \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial x_j} \rangle = \delta_{ij} \left[\frac{1}{k_B} \frac{dS(E)}{dE} \right]^{-1} = \delta_{ij} k_B T$.

Anwendung Quadratische pot./ kin. Energie liefert im Durchschnitt $\frac{1}{2} k_B T$ zur Gesamtenergie.

10.3 Kanonische Gesamtheit $(T, N, \{X\})$

2 Systeme $V' \gg V, N' \gg N$, diatherm Kontakt. Gesamtsystem ($= 0$) MK bei Energie E , $\mathcal{H}_0(x, x') = \mathcal{H}(x) + \mathcal{H}'(x')$. Konst $T = T'$.

Konstant sind V, N, S' als Wärmebad bei T

$$\text{Zustand } \omega(x) = \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta \mathcal{H}(x)}$$

$$\text{Beweis} \text{ Im Taylor } (E, V', N') \rightarrow \infty, \mathcal{H}(x) \text{ const. } \omega(x) = \frac{\Sigma'(E - \mathcal{H}(x))}{\Sigma_0(E)} = \frac{1}{\Sigma_0(E)} e^{k_B^{-1}(S'(E) - \frac{\partial S'}{\partial E} \mathcal{H}(x))}$$

$$\text{KZS } Z(\beta) = \int_{\Gamma_N} e^{-\beta \mathcal{H}(x)} dx = \int e^{-\beta E} \Sigma(E) dE$$

Separierbar $\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \mathcal{H}_0(q_i, p_i)$, $\mathcal{H}_0 = T_0(p) + V_0(q)$, dann $Z_N = Z_1^N$. Für $T(p) = \frac{p^2}{2m}$ ist $\int_{\mathbb{R}^3} d^3p e^{-\beta T_0(p)} = (2\pi m k_B T)^{3/2}$.

Freie Energie $F \equiv \langle \mathcal{H} \rangle - \frac{S}{k_B \beta} = -\frac{1}{\beta} \log \left(\frac{Z(\beta)}{h^{3N} X} \right)$

Innere Energ $U = \langle \mathcal{H} \rangle = -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \beta} = -T^2 \frac{\partial F / T}{\partial T}$

Entrop $S(\omega) = -\frac{\partial F}{\partial T} \Big|_V = k_B (\beta \langle \mathcal{H} \rangle + \log Z(\beta))$

$$\text{Var}[U] = \langle \mathcal{H}^2 \rangle - \langle \mathcal{H} \rangle^2 = -\frac{\partial U}{\partial \beta} \Big|_{N, X} = k_B T^2 C_X$$

10.4 Grosskanonische Gesamtheit

System wie vorher, aber jetzt thermisches und materielles GGW, $V' \gg V, N_0 = N + N'$.

Konstant ist N . System S' fungiert als Wärme- (bei T) u Teilchenreservoir (bei μ) für S .

$$\text{Zustand } \omega(N, x) = \frac{\exp(-\beta(\mathcal{H}(x) - \mu N))}{\Xi(\beta, \mu)}$$

$$\text{Beweis } \omega(N, x) = \frac{1}{Z_0(\beta)} \int_{\Gamma_{N_0 - N}} e^{-\beta \mathcal{H}'(x')} e^{-\beta \mathcal{H}(x)} dx' = \frac{Z'(\beta, N_0 - N) e^{-\beta \mathcal{H}(x)}}{Z_0(\beta)} = \frac{e^{-\beta F'(\beta, N_0 - N)}}{Z_0(\beta)} e^{-\beta \mathcal{H}(x)}, \text{ Taylor}$$

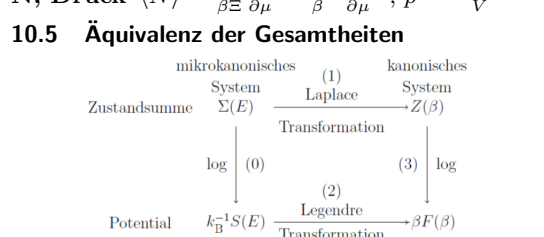
$$F'(\beta, N_0 - N) = F'(\beta, N_0) - \mu N$$

$$\text{GK ZS } \Xi(\beta, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \int_{\Gamma_N} e^{-\beta(\mathcal{H}(x) - \mu N)} dx = \sum_{N=0}^{\infty} z^N Z_N(\beta), \text{ mit der Fugazität } z = e^{\beta \mu}$$

Grosskanon Pot $\Omega(\beta, \mu) = -\beta^{-1} \log \Xi(\beta, \mu)$

N, Druck $\langle N \rangle = \frac{1}{\beta \Xi} \frac{\partial \Xi}{\partial \mu} = \frac{1}{\beta} \frac{\partial \log \Xi}{\partial \mu}, p = -\frac{\Omega}{V}$

10.5 Äquivalenz der Gesamtheiten



A Legendre Transformation

$$f^*(p) = \sup_x [px - f(x)], -f^*(p) = \inf_x [f(x) - px]$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \Big|_{V, N} \right)^{-1} = \frac{\partial T}{\partial U} U^*(S \rightarrow T)(T, V, N) \Big|_{V, N}$$

B Zustandsgleichung

Ideales Gas $pV = N k_B T$, $U = \frac{3}{2} N k_B T = \frac{3}{2} pV$ ($p + \frac{a}{V^2})(V - b) = RT$, $U(T, V, N) = U_0(T, N) - \frac{a}{V}$
 Photonengas $U = aVT^4 = 3pV$, $aT^4 = 3p$, $a = \frac{3\pi^2}{c}$
 Curie-Gesetz $M = K \frac{H}{T}$
 Zustandsgleichung $\frac{\partial U}{\partial H} \Big|_T = T \frac{\partial M}{\partial T} \Big|_H + H \frac{\partial M}{\partial H} \Big|_T$

C 3. Hauptsatz

Nach Planck: "Für jedes System strebt die Entropie für $T \rightarrow 0$ gegen einen von anderen Zustandsvariablen unabhängigen endlichen Wert."

D Stirling & Useful Mathe-Shit

$$n! \sim \left(\frac{n}{e} \right)^n, \log n! = n \log n - n + O(\log n)$$

$$\log \frac{n!}{n_1! \dots n_M!} \sim n \log n - \sum n_i \log n_i$$

$$\text{Abschätzungen } t \log t \geq t - 1, -\log t \geq 1 - t$$

$$\delta(x) = \frac{d}{dx} \theta(x), \text{ Gamma } \Gamma(n+1) = n! \approx n^n e^{-n}$$

n-Ball: Volumen $V_n^{\circ} = \frac{\pi^{n/2}}{(n/2)!}$, Oberfl $S_{n-1} = n V_n$

n-Ellipse ($1 = \sum_{i=1}^n \frac{x_i^2}{a_i^2}$), Vol $V_n = V_n^{\circ} \prod a_i$

Limites $Z = \sum f_n e^{-g n \beta} \stackrel{\beta \rightarrow \infty}{\approx} \sum_{n=0}^1 f_n e^{-g n \beta}$. Für $\sum_{n=0}^{\infty} f(n \alpha) \alpha^{\alpha \ll 1} \approx \int_0^{\infty} f(x) dx$, z.b. $\alpha \ll \beta \ll 1$.

E Kombinatorik

k Bälle auf n unterscheidbare Fächer

Identical?	-	max 1	min 1
Nein (a, b)	n^k	$\binom{n}{k} k!$	
Ja $\{a, b\}$	$\binom{n+k-1}{k}$	$\binom{n}{k}$	$\binom{k-1}{n-1}$

Geg $\{n_k\}$ mit $\sum_{k=1}^K n_k = N \Rightarrow \Omega = \frac{N!}{n_1! \dots n_K!}$

Wähle $\{n_k\}$ mit $\sum_{k=1}^N n_k = K \Rightarrow \Omega = \binom{N+K-1}{K}$

F Differential-Magic

$$\frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z = \left(\frac{\partial y}{\partial x} \Big|_z \right)^{-1} = \frac{1}{\frac{\partial y}{\partial x} \Big|_z}, -1 = \frac{\partial x}{\partial z} \Big|_y \frac{\partial y}{\partial z} \Big|_x \frac{\partial z}{\partial x} \Big|_y,$$

$$\frac{\partial x}{\partial y} \Big|_z = \frac{\partial x}{\partial w} \Big|_z \frac{\partial w}{\partial y} \Big|_z = \frac{\partial x}{\partial y} \Big|_w + \frac{\partial x}{\partial w} \Big|_y \frac{\partial w}{\partial y} \Big|_z = -\frac{\frac{\partial x}{\partial z} \Big|_y}{\frac{\partial z}{\partial y} \Big|_x}$$

$$\text{Exaktes Differential } X(A, B) \iff \frac{\partial^2 X}{\partial A \partial B} = \frac{\partial^2 X}{\partial B \partial A}$$

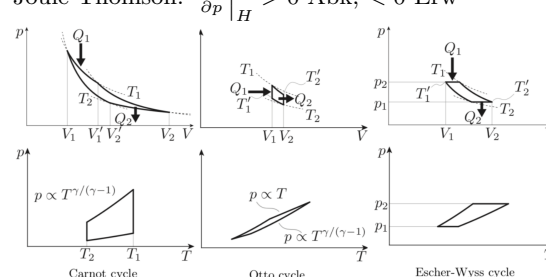
$$\text{Potential im Nenner } \frac{\partial H}{\partial x} \Big|_y = T \frac{\partial S}{\partial x} \Big|_y + V \frac{\partial p}{\partial x} \Big|_y$$

G Adiabatangleichung

$$\text{const.} = TV^{\gamma-1}, T^{\gamma} p^{1-\gamma}, pV^{\gamma} \text{ mit } \gamma = \frac{c_p}{c_v}$$

H Kreisprozesse

Joule-Thomson: $\frac{\partial T}{\partial p} \Big|_H > 0$ Abk, < 0 Erw



Im Uhrzeigersinn, $T_w = T_1, T'_1 < T_1, T_2 < T'_2$
 Achtung: $Q_w > 0, Q_k < 0$, da aus Sicht von S
 Carnot: $Q_k = nRT_k \log \frac{V'_1}{V_1}, Q_w = nRT_w \log \frac{V'_2}{V_2}$

Otto: $Q_k \stackrel{T'_2 \rightarrow T_2}{=} C_V(T_2 - T'_2), Q_w = C_V(T'_1 - T_1)$

Escher: $Q_k \stackrel{T'_2 \rightarrow T_2}{=} C_p(T_2 - T'_2), Q_w = C_p(T'_1 - T_1)$

Adiabaten $\frac{V'_1}{V_1} \stackrel{\text{Carnot}}{=} \frac{V_2}{V_2}, \frac{T'_1}{T_1} \stackrel{\text{Otto}}{=} \frac{T'_2}{T_2}, \frac{T'_1}{T_1} \stackrel{\text{Escher}}{=} \frac{T_2}{T_2}$

Random: F stabile Phase $\implies F_{\text{mixed}} \leq F_{\text{unmixed}}$