



## Seminar zur Vorlesung Physikalische Chemie III Wintersemester 2013/2014

Prof. Dr. Timo Jacob, Institut für Elektrochemie

Übungsblatt 3, Aufgaben 9–10

Seminartermin 11.11.2013

### Hintergrundinformationen

In der klassischen Mechanik entspricht die zeitliche Entwicklung eines Systems einer Kurve  $(q_\nu(t), p_\nu(t))$  im Phasenraum, die Phasenraumtrajektorie genannt wird. Sie wird bestimmt durch die Hamiltonschen Bewegungsgleichungen. In einem abgeschlossenen Gesamtsystem, in dem die Hamiltonfunktion  $H(q_\nu(t), p_\nu(t))$  nicht explizit von der Zeit abhängt, ist die Gesamtenergie

$$E = H(q_\nu(t), p_\nu(t)) \quad (1)$$

eine Erhaltungsgröße. Die Gleichung (1) definiert eine Hyperfläche in dem Phasenraum, die die Energiehyperfläche genannt wird.

Die Anzahl der (Mikro)Zustände  $\Omega(E, V, N)$  für ein System aus  $N$  Teilchen, die sich in einem Volumen  $V$  befinden, ist proportional zu der „Fläche“  $\sigma(E, V, N)$  der Energiehyperfläche

$$\Omega(E, V, N) = \frac{\sigma(E, V, N)}{\sigma_0}, \quad (2)$$

wobei  $\sigma_0$  eine Konstante ist.

### Aufgabe 9

(a) Zeigen Sie, dass die Gleichung (3) auch in der Form

$$\Omega(E, V, N) = \frac{1}{\sigma_0} \frac{\partial \omega(E, V, N)}{\partial E}, \quad (3)$$

wobei  $\omega(E, V, N) = \int_{H(q_\nu, p_\nu) \leq E} d^{3N}q d^{3N}p$  das Volumen unter der Energiehyperfläche ist, dargestellt werden kann.

(b) Ist  $\omega(E, V, N)$  eine dimensionslose Größe?

- (c) Welche Einheit muß  $\sigma_0$  haben, damit  $\Omega(E, V, N)$  dimensionslos wird? Läßt sich diese Konstante aus quanten-mechanischen Betrachtungen herleiten?
- (d) Berechnen Sie  $\omega(E, V, N)$  für  $V = 1, N = 1$ . Stellen Sie das Ergebnis grafisch dar und diskutieren Sie den Verlauf der Kurve  $\omega(E)$ .

### **Aufgabe 10**

Die Entropie  $S$  eines Systems kann man definieren als

$$S(N, U) = k_B \cdot \ln g(N, U) \quad (4)$$

oder als

$$S(E, V, N) = k_B \cdot \ln \Omega(E, V, N). \quad (5)$$

- (a) Zeigen Sie, daß beide Definitionen nicht im Widerspruch zu der „üblichen „ Definition  $S(E, V, N) = k_B \cdot \ln P(E, V, N)$  stehen.
- (b) Welchen physikalischen Sinn hat die in der Aufgabe 7 hergeleitete Bedingung?

Dr. Josef Anton, 06.10.2013