

Zustandssumme und Freie Energie

Wir möchten auf den Zusammenhang zwischen der Zustandssumme und der Freien Energie kommen. Dazu betrachten wir zunächst den dichte Operator für die kanonische Gesamtheit

$$\rho = \sum_n p_n |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \quad (1)$$

Die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes p_n gilt

$$p_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \quad (2)$$

somit ergibt sich für den Dichteoperator

$$\rho = \sum_n \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} |\psi_n\rangle \langle \psi_n| = \frac{1}{Z} e^{-\beta H} \quad (3)$$

Per definition mit $H = E$ mit Z der Zustandssumme und $\beta = \frac{1}{k_B T}$. Man bildet von beiden Seiten der Gleichung (3) den Logarithmus

$$\begin{aligned} \ln \rho &= \ln \left(\frac{1}{Z} e^{-\beta E} \right) = \ln \frac{1}{Z} + \ln (e^{-\beta E}) = -\ln Z - \beta E = -\ln Z - \frac{E}{k_B T} \quad | \cdot k_B T \\ k_B T \ln \rho &= -k_B T \ln Z - E \end{aligned} \quad (4)$$

Mit der Beziehung zwischen der Entropie und dem Dichteoperator

$$S = -k_B \ln \rho \quad (5)$$

eingesetzt in die Gleichung (4) folgt

$$\begin{aligned} -TS &= -k_B T \ln Z - E \\ \Leftrightarrow E - TS &= -k_B T \ln Z \end{aligned} \quad (6)$$

Die definition aus der Legendre-Transformation der Freien Energie lautet

$$F = E - TS \quad (7)$$

Dies nun in Gleichung (6) eingesetzt ergibt unsere gesuchte Beziehung für die Freie Energie

$$\boxed{F = -k_B T \ln Z} \quad (8)$$

0.1 alternative Herleitung

$$S = -k_B \sum W_n \ln W_n \quad (9)$$

mit

$$W_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \quad \text{mit} \quad \sum_n W_n = \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} = 1 \quad (10)$$

Daraus folgt die Definition für die Zustandssumme

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} \quad (11)$$

Die Definition der Inneren Energie

$$U = \sum_n W_n E_n \quad (12)$$

Die Gleichung (10) in die Gleichung (12) eingesetzt folgt

$$U = \frac{1}{Z} \sum_n E_n e^{-\beta E_n} \quad (13)$$

Die Gleichung (9) ausgeschrieben lautet

$$\begin{aligned} S &= -k_B \sum_n \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \ln\left(\frac{1}{Z} e^{-\beta E_n}\right) \\ &= -k_B \sum_n \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} (-\beta E_n - \ln Z) \\ &= k_B \beta \underbrace{\sum_n \frac{E_n}{Z} e^{-\beta E_n}}_{\equiv U \text{ (13)}} + k_B \underbrace{\sum_n \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \ln Z}_{\equiv 1 \text{ (10)}} \\ &= k_B \beta U + k_B \ln Z \end{aligned} \quad (14)$$

Setzen wir $\beta = \frac{1}{k_B T}$ in die Gleichung (14) ein so ergibt sich

$$\begin{aligned} S &= k_B \frac{1}{k_B T} U + k_B \ln Z \quad | \cdot T \\ TS &= U + k_B T \ln Z \quad | \cdot (-1) + U \\ \underbrace{U - TS}_F &= -k_B T \ln Z \end{aligned} \quad (15)$$

Daraus folgt unsere gesuchte Formel für die freie Energie

$$\boxed{F = -k_B T \ln Z} \quad (16)$$

Referenzen