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

$$\rho = \sum_n p_n \left|\psi_n\right\rangle \left\langle\psi_n\right| \tag{1}$$

Die Wahrscheinlichkeit eines Zustandes p_n gilt

$$p_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \tag{2}$$

somit ergibt sich für den Dichteoperator

$$\rho = \sum_n \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \left|\psi_n\right\rangle \left\langle\psi_n\right| = \frac{1}{Z} e^{-\beta H} \tag{3}$$

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

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

Mit der Beziehung zwischen der Entropie und dem Dichteoperator

$$S = -k_B \ln \rho \tag{5}$$

eingesetzt in die Gleichung (4) folgt

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

Die definition aus der Legendre-Transformation der Freien Energie lautet

$$F = E - TS \tag{7}$$

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

$$\boxed{F = -k_B T \ln Z} \tag{8}$$

alternative Herleitung

$$S = -k_B \sum W_n \ln W_n \tag{9}$$

mit

$$W_n = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_n} \qquad \text{mit} \sum_n W_n = \frac{1}{Z} \sum_n e^{-\beta E_n} = 1 \tag{10}$$

Daraus folgt die Definition für die Zustandssumme

$$Z = \sum_n e^{-\beta E_n} \tag{11}$$

Die Definition der Inneren Energie

$$U = \sum_n W_n E_n \tag{12}$$

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

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

Die Gleichung (9) ausgeschrieben lautet

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

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

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

Daraus folgt unsere gesuchte Formel für die freie Energie

$$\boxed{F = -k_B T \ln Z} \tag{16}$$

Referenzen