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

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

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

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

Referenzen

-