

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

$$\rho = \frac{1}{Z} e^{-\beta E} \quad (1)$$

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

$$\begin{aligned} \ln \rho &= \ln \left(\frac{1}{Z} e^{-\beta E} \right) = \ln \frac{1}{Z} + \ln (e^{-\beta E}) = -\ln Z - \beta E = -\ln Z - \frac{E}{k_B T} \quad | \cdot k_B T \\ k_B T \ln \rho &= -k_B T \ln Z - E \end{aligned} \quad (2)$$

Mit der Beziehung zwischen der Entropie und dem Dichteoperator

$$S = -k_B \ln \rho \quad (3)$$

eingesetzt in die Gleichung (2) folgt

$$\begin{aligned} -TS &= -k_B T \ln Z - E \\ \Leftrightarrow E - TS &= -k_B T \ln Z \end{aligned} \quad (4)$$

Die definition aus der Legendre-Transformation der Freien Energie lautet

$$F = E - TS \quad (5)$$

Dies nun in Gleichung (4) eingesetzt ergibt unsere gesuchte Beziehung für die Freie Energie

$$\boxed{F = -k_B T \ln Z} \quad (6)$$

Referenzen

-