

Lecture 4: Le formalisme canonique de la physique statistique

*Henri Dhonte, Aliénor Rouvroy, Nicolas Sozzi, Victor Peucelle,
Professeur: Florent Krzakala Scribes: Romain Girardot, Valentin Aragonès, Selim Hallacoglu,
Jules Broglin*

Pour rappel, on utilise le formalisme micro-canonique lorsque le système étudié est isolé (c'est-à-dire que E, V, N sont fixés).

À travers ce chapitre, nous nous donnons comme objectif d'établir le formalisme le plus utile pour décrire un système macroscopique avec les outils de la physique statistique. En effet, l'hypothèse du système isolé n'est pas souvent vérifiée. En revanche, nombreux sont les systèmes qui sont en contact thermique avec l'extérieur, par exemple l'atmosphère, et donc peuvent échanger de l'énergie E . Un état d'équilibre s'établit, pour lequel la loi de probabilité sur les configurations microscopiques prend une forme bien spécifique, appelée ensemble canonique. Cet ensemble statistique permet d'étudier l'état d'équilibre d'un système du moment qu'il est couplé à un grand système jouant le rôle de thermostat, c'est-à-dire permettant des échanges d'énergie à température fixée.

4.1 Dérivation

Dans la description canonique, la température T est imposée par le thermostat avec lequel le système est en contact. Deux méthodes sont proposées pour dériver le formalisme canonique. La première consiste à étudier un système considéré comme petit au sein d'un plus grand système noté 'réservoir'. La seconde méthode consiste à étudier l'entropie selon la théorie de l'information.

4.1.1 Le thermostat

Considérons à nouveau un système isolé dont l'énergie totale est E , que nous appelons le "grand système" (voir Fig.4.1). Ce système est suffisamment vaste pour obéir au formalisme microcanonique, où toutes les configurations accessibles à énergie constante sont équiprobables. Cependant, pour introduire le formalisme canonique, nous imaginons que ce grand système est composé de deux sous-systèmes : un petit système d'intérêt et un réservoir thermique (ou thermostat) qui englobe le reste du grand système. Le petit système peut échanger de l'énergie avec le réservoir, tout en maintenant une température constante, définie par le réservoir. L'énergie totale E du grand système reste fixe, mais l'énergie du petit système ε , elle, peut fluctuer. Le réservoir, étant beaucoup plus grand, sert à stabiliser la température, permettant ainsi d'appliquer le formalisme canonique au petit système.



Figure 4.1: Illustration du grand système (thermostat) d'énergie E ainsi que d'un plus petit sous-système d'énergie ε .

À l'intérieur, on regarde un sous-système à l'équilibre avec le grand système. On se demande quelle est la probabilité que la petite boîte ait une énergie ε , c'est-à-dire

$$\mathbb{P}(E_{\text{petite boîte}} = \varepsilon) = \mathbb{P}_{\text{syst}}(\varepsilon) = \frac{\text{nombre de configurations t.q. } E_{\text{petite boîte}} = \varepsilon}{\text{nombre total de configurations du grand système}} \quad (4.1)$$

En définissant le système perpendiculaire \perp comme le grand système privé du petit système et en supposant que le grand système soit extensif (c'est-à-dire $S = S_{GS}(E) = Ns\left(\frac{E}{N}\right)$) on obtient (ici syst) se refere au "petit" systeme, c'est a dire la "petite" boist):

$$\begin{aligned} P_{\text{syst}}(\varepsilon) &= \frac{\Omega_{\text{syst}}(\varepsilon)\Omega_{\perp}(E-\varepsilon)}{\Omega_{\text{tot}}(E)} \propto \Omega_{\text{syst}}(\varepsilon)e^{\log \Omega_{\perp}(E-\varepsilon)} \\ &\propto \Omega_{\text{syst}}(\varepsilon)e^{\frac{1}{k_B}S_{\perp}(E-\varepsilon)} \propto \Omega_{\text{syst}}(\varepsilon)e^{\frac{1}{k_B}S(E-\varepsilon)} \end{aligned} \quad (4.2)$$

En développant en série de Taylor, on obtient que

$$\begin{aligned} P_{\text{syst}}(\varepsilon) &\propto \Omega_{\text{syst}}(\varepsilon)e^{\frac{1}{k_B} \left[S(E-\varepsilon) - \varepsilon \frac{\partial S(E)}{\partial E} - \frac{\varepsilon^2}{2} \frac{\partial^2 S(E)}{\partial E^2} \Big|_{\tilde{E}} \right]} \\ &\propto \Omega_{\text{syst}}(\varepsilon)e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T} - \frac{\varepsilon^2}{2k_B} \frac{\partial^2 S}{\partial E^2}} \end{aligned} \quad (4.3)$$

Le facteur $e^{\frac{S(E)}{k_B}}$ étant une constante, il a été omis en deuxième ligne, et $\tilde{E} \in [E, E + \varepsilon]$. L'extensivité du grand système implique que

$$\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} = N \frac{\partial^2 S\left(\frac{E}{N}\right)}{\partial E^2} = \frac{1}{N} \frac{\partial^2 s(e)}{\partial e^2} \quad (4.4)$$

Mais, N est égal au nombre de particules dans le grand système, ça implique que $\frac{\partial^2 S}{\partial E^2} \rightarrow 0$. Par conséquent,

$$P_{\text{syst}}(\varepsilon) \propto \Omega_{\text{syst}}(\varepsilon)e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}} \quad (4.5)$$

On appelle $e^{-\frac{\varepsilon}{k_B T}}$, le facteur de Boltzmann. Pour se débarrasser des symboles de proportionnalité, on peut normaliser la probabilité, pour pouvoir avoir une égalité, ce qui donne :

$$P_{\text{syst}} = \frac{1}{Z(T)} \Omega(\varepsilon)e^{-\frac{1}{k_B T}\varepsilon} = \frac{1}{Z(\beta)} \Omega(\varepsilon)e^{-\beta\varepsilon} \quad (4.6)$$

Fonction de partition Le facteur de renormalisation, Z , est la fonction de partition canonique du système, définie comme :

$$Z = \sum_{\varepsilon} \Omega(\varepsilon)e^{-\beta\varepsilon} = \sum_{\text{etats}} e^{-\beta\varepsilon(\text{etat})} \quad (4.7)$$

Si un système qui peut être dans un certain nombre d'états est mis en contact avec un bain thermique, alors ce système n'est plus limité aux états à un niveau d'énergie donnée.

Remarques :

1. Un grand système jouant le rôle de thermostat (réservoir de chaleur) ne perd pas d'énergie de manière significative lorsqu'il échange de l'énergie avec un petit système.
2. Notons que dans l'équation (4.7), nous avons donné deux expressions de la fonction de partition. Dans la première écriture, la somme porte sur les valeurs des énergies accessibles et il faut alors tenir compte de la dégénérescence de chaque niveau. Dans la seconde, la somme porte sur tous les micro-états individuels.
3. La probabilité de trouver le système dans un micro-état quelconque m est alors donnée par le poids de Boltzmann :

$$p_m = \frac{1}{Z} e^{-E_m/k_B T} = \frac{1}{Z} e^{-\beta E_m} \quad (4.8)$$

Quelle est l'énergie moyenne ?

$$\langle E \rangle_{\text{canonique}}(T) = \sum_{\text{config } i=1}^N E_i P_i = \sum_{\text{config } i=1}^N \frac{E_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{Z(T)} \quad (4.9)$$

Dans le formalisme canonique, c'est la température T qui est fixée. L'énergie E est une variable aléatoire.

Remarques :

1. la fonction de partition s'exprime pour des niveaux d'énergie continus comme:

$$Z(T, V, N) = \int_v \frac{d^N \vec{q} d^N \vec{p}}{(h)^{DN}} e^{-\beta \mathcal{H}(\vec{q}, \vec{p})} \quad (4.10)$$

Avec \vec{q} , \vec{p} les vecteurs donnant les coordonnées et impulsions généralisées de chaque particule, D le nombre de degrés de liberté de chaque particule et $\mathcal{H}[\vec{q}, \vec{p}]$ l'hamiltonien associé.

2. Nous allons découvrir que la connaissance de la fonction de partition permet d'accéder aux quantités thermodynamiques telles que l'énergie interne, l'entropie, l'énergie libre, etc.

4.1.2 Théorie de l'information

Il est possible de dériver l'expression du facteur de Boltzmann en utilisant le principe de maximisation de l'entropie.

Considérons un système pouvant se trouver dans N états, chacun avec son énergie, et dont la probabilité d'occupation pour chacun est p_i (avec $i = 1, \dots, N$). Fixons alors l'énergie moyenne:

$$\langle E \rangle = \sum_{i=1}^N p_i E_i \quad (4.11)$$

Notons que l'on ne peut pas fixer l'énergie exacte du système, comme celle-ci est une variable *aléatoire* dans le formalisme canonique.

On cherche alors à trouver la distribution de probabilités $\{p_i\}_{i=1}^N$ qui maximise l'entropie du système. L'entropie de Gibbs liée à la distribution $\{p_i\}_{i=1}^N$ s'écrit:

$$S = -k_B \sum_{i=1}^N p_i \ln(p_i) \quad (4.12)$$

On cherche alors à maximiser S sous deux contraintes: la somme des probabilités doit valoir 1, et la valeur moyenne de l'énergie E doit être fixée. Pour cela, on peut utiliser les multiplicateurs de Lagrange, et l'on s'intéresse alors à la fonction:

$$\mathcal{L}(\{p_i\}_{i=1}^N, \lambda, \beta) = - \sum_i p_i \ln(p_i) - \lambda \left(\sum_i p_i - 1 \right) - \beta \left(\sum_i p_i E_i - \langle E \rangle \right) \quad (4.13)$$

Où l'on a omis le facteur $k_B > 0$ devant l'entropie car les paramètres maximisant celle-ci ne dépendent pas d'une constante de multiplication. Chaque dérivée partielle doit s'annuler, et, comme d'habitude, les

dérivées par rapport aux paramètres λ et β donnent les contraintes. La dérivée par rapport à p_i donne:

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial p_i} = -\ln(p_i) - 1 - \lambda - \beta E_i \quad (4.14)$$

En égalisant cette dérivée à 0, on obtient le résultat suivant:

$$p_i = e^{-(1+\lambda)} e^{-\beta E_i} \quad (4.15)$$

On voit donc que le choix du nom du paramètre β n'a pas été laissé au hasard. En faisant le lien avec la section précédente, on remarque donc le facteur de Boltzmann, et l'on peut associer le facteur $e^{-(1+\lambda)}$ à la fonction de partition: $e^{-(1+\lambda)} = \frac{1}{Z(\beta)}$.

Récrivons donc l'entropie canonique de Gibbs comme

$$S_c(\beta) = -k_B \sum_{i=1}^N p_i \ln(p_i) \quad (4.16)$$

Avec

$$p_i = \frac{1}{Z(\beta)} e^{-\beta E_i} \quad \forall i = 1, \dots, N \quad (4.17)$$

Insérant les équations (4.17) dans (4.16), on obtient

$$S_c(\beta) = -k_B \sum_{i=1}^N p_i [-\ln [Z(\beta)] - \beta E_i] \quad (4.18)$$

Il est alors possible de simplifier la formule, en se souvenant du fait que les probabilités somment à 1 et que l'on a fixé l'énergie moyenne $\langle E \rangle$ du système:

$$S_c = k_B \ln[Z(\beta)] + k_B \beta \langle E \rangle_\beta \quad (4.19)$$

Où l'indice β est apposé pour nous rappeler que l'énergie moyenne du système dépend de β . En écrivant $\beta = \frac{1}{k_B T}$ et en réarrangeant l'équation, on obtient finalement:

$$F(T, V, N) := -k_B T \ln[Z(T)] = \langle E \rangle_T - T S_c(T) \quad (4.20)$$

Où l'on a défini la fonction énergie libre $F(T, V, N)$.

DIGRESSION: remarque en passant sur ces fonctions qui maximisent l'entropie: Nous intéressons maintenant à la distribution qui maximise l'entropie lorsque la moyenne et la variance sont fixés. L'entropie de Shannon est donnée par $-\sum_{i=1}^N p_i \log(p_i)$, que l'on cherche donc à maximiser sous les contraintes

suivantes :

$$\sum_{i=1}^n p_i = 1, \quad (4.21)$$

$$\sum_{i=1}^n p_i E_i = \mu \quad (4.22)$$

$$\sum_{i=1}^n p_i (E_i - \mu)^2 = \sigma^2, \quad (4.23)$$

qui correspondent respectivement à la contrainte de normalisation, à la moyenne de la distribution et à sa variance. Pour résoudre ce problème, on utilise la méthode des multiplicateurs de Lagrange, et on cherche donc à maximiser l'expression suivante :

$$\mathcal{L}(p, \lambda_0, \lambda_1, \lambda_2) = - \sum_{i=1}^n p_i \log p_i + \lambda_0 \left(\sum_{i=1}^n p_i - 1 \right) + \lambda_1 \left(\sum_{i=1}^n p_i E_i - \mu \right) + \lambda_2 \left(\sum_{i=1}^n p_i (E_i - \mu)^2 - \sigma^2 \right). \quad (4.24)$$

On dérive donc la Lagrangienne et on obtient :

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial p_i} = -\log p_i - 1 + \lambda_0 + \lambda_1 E_i + \lambda_2 (E_i - \mu)^2 = 0, \quad (4.25)$$

et donc

$$\log p_i = \lambda_0 - 1 + \lambda_1 E_i + \lambda_2 (E_i - \mu)^2. \quad (4.26)$$

A partir de cette expression, on peut isoler p_i et on obtient alors :

$$p_i = A \exp(\lambda_1 E_i + \lambda_2 (E_i - \mu)^2), \quad (4.27)$$

où $A = \exp(\lambda_0 - 1)$ est une constante de normalisation. On retrouve alors la forme générale d'une distribution gaussienne dans le cas discret, et le cas continu peut d'ailleurs se dériver par un raisonnement similaire. Les constantes A , λ_1 et λ_2 peuvent être déterminées à partir des contraintes 4.21, 4.22 et 4.23 et on obtient ainsi que la contrainte sur A est explicitement donnée par la normalisation :

$$A = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \exp(\lambda_1 x_i + \lambda_2 (x_i - \mu)^2)}, \quad (4.28)$$

les contraintes sur λ_1 et λ_2 sont implicitement données et peuvent être résolues numériquement :

$$\frac{\sum_{i=1}^n x_i \exp(\lambda_1 x_i + \lambda_2 (x_i - \mu)^2)}{\sum_{i=1}^n \exp(\lambda_1 x_i + \lambda_2 (x_i - \mu)^2)} = \mu, \quad (4.29)$$

$$\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2 \exp(\lambda_1 x_i + \lambda_2 (x_i - \mu)^2)}{\sum_{i=1}^n \exp(\lambda_1 x_i + \lambda_2 (x_i - \mu)^2)} = \sigma^2. \quad (4.30)$$

4.2 Propriétés

Nous nous intéressons maintenant aux propriétés qui découlent de la fonction de partition et de ses dérivées. La connaissance de la fonction de partition canonique permet en général de calculer toutes les valeurs moyennes d'observables à l'équilibre.

4.2.1 La fonction de partition, en tant que fonction génératrice des cumulants de l'énergie

La fonction de partition $Z(\beta)$ (ou plutôt son logarithme) se comporte comme la fonction génératrice des cumulants de l'énergie. Une fonction génératrice des cumulants se définit comme :

$$K_x(t) = \log \mathbb{E}[e^{tx}] \quad K_n = \frac{\partial^n K_x(t)}{\partial t^n} \quad (4.31)$$

On peut maintenant déterminer les dérivées de la fonction de partition $Z(\beta)$ en fonction de l'énergie libre $F(\beta)$:

$$Z(\beta) = e^{-\beta F(\beta)} \quad \Rightarrow \quad \log(Z(\beta)) = -\beta F(\beta) \quad (4.32)$$

$$\begin{aligned} \partial_\beta \log Z(\beta) &= \partial_\beta \log \left(\sum_{i=1}^N e^{-\beta E_i} \right) = \frac{\partial_\beta \sum_{i=1}^N e^{-\beta E_i}}{Z(\beta)} \\ &= \frac{\sum_{i=1}^N \partial_\beta (e^{-\beta E_i})}{Z(\beta)} = \frac{-\sum_{i=1}^N E_i e^{-\beta E_i}}{Z(\beta)} \\ &= \sum_{i=1}^N E_i p_i = -\langle E \rangle \end{aligned} \quad (4.33)$$

La première dérivée donne la moyenne de l'énergie, au signe près.

$$\begin{aligned} \partial_\beta^2 \log Z(\beta) &= \partial_\beta \left(\frac{Z'(\beta)}{Z(\beta)} \right) = \frac{Z''(\beta)Z(\beta) - (Z'(\beta))^2}{Z^2(\beta)} \\ &= \frac{Z''(\beta)}{Z(\beta)} - \left(\frac{Z'(\beta)}{Z(\beta)} \right)^2 = \frac{\sum_{i=1}^N E_i^2 e^{-\beta E_i}}{Z(\beta)} - \langle E \rangle^2 \\ &= \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \text{var}(E) \end{aligned} \quad (4.34)$$

Le résultat suivant définit la "chaleur spécifique à volume constant" C_V . Il ne faut pas oublier que dans cette partie, les dérivées en β et T sont prises à volume V et nombre de moles N constants, un système ne pouvant échanger que de l'énergie avec l'extérieur.

$$C_V := \partial_T \langle E \rangle_{T|V,N} = \frac{1}{k_B T^2} \text{Var}(E) \quad (4.35)$$

Cette relation est aussi appelée relation de "fluctuation-dissipation", car elle relie une dissipation de chaleur (C_V) à une fluctuation de l'énergie ($\text{Var}(E)$). Prouvons maintenant la deuxième égalité dans l'équation 4.35.

En utilisant les identités $\partial_\beta \log Z(\beta) = -\langle E \rangle_\beta$ et $\partial_\beta^2 \log Z(\beta) = \text{Var}(E)_\beta$ comme vu en partie 4.2.1, on obtient:

$$-\partial_\beta \langle E \rangle = \text{Var}(E) \quad (4.36)$$

On peut également dériver par rapport à T , selon le changement de variables suivant:

$$\frac{\partial}{\partial \beta} = \frac{\partial T}{\partial \beta} \frac{\partial}{\partial T} = \frac{\partial}{\partial \beta} \left(\frac{1}{k_B \beta} \right) \frac{\partial}{\partial T} = -k_B T^2 \frac{\partial}{\partial T} \quad (4.37)$$

En insérant ce résultat dans l'équation (4.36), on obtient alors l'équation (4.35).

Une autre formule peut également être trouvée pour C_V :

$$C_V = \partial_T \langle E \rangle_T |_{V,N} = T \partial_T S(T) |_{V,N} \quad (4.38)$$

En effet, il est possible de partir de l'expression de l'énergie libre en (4.20), multipliée par β :

$$\beta F(\beta) = \beta \langle E \rangle_\beta - \frac{S(\beta)}{k_B} = -\log Z(\beta). \quad (4.39)$$

En dérivant la deuxième égalité de chaque côté par rapport à β , on obtient:

$$\langle E \rangle_\beta + \beta \partial_\beta \langle E \rangle_\beta - \frac{1}{k_B} \partial_\beta S(\beta) = \langle E \rangle_\beta \quad (4.40)$$

Finalement, en soustrayant $\langle E \rangle_\beta$ à chaque côté et en utilisant le changement de variables donné en (4.37), on obtient l'équation (4.38).

Il est maintenant possible de montrer que:

$$\partial_T F(T, V, N) |_{V,N} = -S(T, V, N) \quad (4.41)$$

En partant de la définition de l'énergie libre en (4.20) et en dérivant par rapport à T , on obtient:

$$\partial_T F(T, V, N) |_{V,N} = \partial_T \langle E \rangle_T |_{V,N} - S_c(T) - T \partial_T S_c(T) |_{V,N} \quad (4.42)$$

Or on reconnaît ci-dessus deux expressions pour la chaleur spécifique à volume et nombre de moles constants: en effet, on a $C_V = \partial_T \langle E \rangle_T |_{V,N} = T \partial_T S(T) |_{V,N}$. Les premier et troisième termes s'annulent, et l'on obtient alors l'équation (4.41).

4.3 Applications

4.3.1 Découplage de la fonction de partition canonique

Pour un système sans interaction, c'est à dire que les nombres quantiques m_i peuvent être choisis de manière indépendante pour les différentes particules où le niveau d'énergie du système complet à N particules, on aura:

$$E_{m_1, \dots, m_N} = \sum_{i=1}^N \varepsilon_{m_i}^{(i)} \quad (4.43)$$

Où l'on note $\varepsilon_{m_i}^{(i)}$ le niveau d'énergie de la particule i et m_i l'ensemble des nombres quantiques nécessaires pour spécifier l'état quantique de cette particule. La fonction de partition peut alors s'écrire :

$$Z = \sum_{m_1, \dots, m_N} e^{-\beta E_{m_1, \dots, m_N}} = \prod_{i=1}^N \sum_{m_i} e^{-\beta \varepsilon_{m_i}^{(i)}} \quad (4.44)$$

Cela permet enfin d'écrire que :

$$Z = \prod_{i=1}^N z_i \quad z_i = \sum_{m_i} e^{-\beta \varepsilon_{m_i}^{(i)}} \quad (4.45)$$

Où l'on note z_i la fonction de partition partielle correspondant à l'espace des phases de la particule i , qui ne dépend pas du nombre de particule N .

C'est la même chose pour la fonction de partition canonique pour N particules indiscernables en 3 dimensions:

$$Z_{h \rightarrow 0} \approx \frac{1}{N! h^{3N}} \int \prod_i dq_i dp_i e^{-\beta H_N[\{q_i, p_i\}]} = \frac{1}{N! h^{3N}} z^N, \text{ with } z = \int dq dp e^{-\beta H[\{q, p\}]} \quad (4.46)$$

À noter que le préfacteur $1/N!$ tient compte de l'indiscernabilité des particules.

Nous allons maintenant étudier certains de ces problèmes simples.

4.3.2 1 Oscillateur Harmonique Classique

En guise d'exemple, considérons d'abord un seul oscillateur harmonique. Son hamiltonien est donné par :

$$H = \frac{p_x^2}{2m} + \frac{1}{2} q_x^2 k \quad (4.47)$$

avec k la constante de rappel. La fonction de partition peut être ainsi calculée en utilisant la formule gaussienne:

$$\begin{aligned} z &= \int \frac{dq dp}{h} \exp(-\beta H(q, p)) = \int \frac{dq dp}{h} \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m} - \frac{\beta q^2 k}{2}\right) \\ &= \frac{1}{h} \left(\int dq \exp\left(-\frac{\beta q^2 k}{2}\right) \int dp \exp\left(-\frac{\beta p^2}{2m}\right) \right) = \frac{1}{h} \sqrt{\frac{m}{\beta}} \sqrt{\frac{1}{\beta k}} = \frac{1}{h \beta \omega} \end{aligned} \quad (4.48)$$

où $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ est la pulsation de l'oscillateur harmonique. On obtient alors la fonction de partition en fonction de la température :

$$\Rightarrow z(T) = \frac{k_B T}{h \omega} \quad (4.49)$$

4.3.3 N Oscillateurs Harmoniques Classiques non couplés

Maintenant, considérons N oscillateurs harmoniques non couplés. La fonction de partition devient alors :

$$Z(\beta) = \int \frac{dq^N dp^N}{h^N} \exp(-\beta \sum_{i=1}^N H_i) = \prod_{i=1}^N \int dq dp \exp(-\beta H(q_i, p_i)) \quad (4.50)$$

Ainsi grâce au formalisme canonique lorsque les systèmes ne sont pas couplés, la fonction de partition pour N systèmes peut s'écrire :

$$Z_N(\beta) = [z(\beta)]^N = \left(\frac{k_B T}{\hbar \omega} \right)^N \quad (4.51)$$

Il est intéressant de remarquer que la quantité $\log Z(T) = N \log \frac{k_B T}{\hbar \omega}$ est extensive. L'énergie moyenne peut alors être calculée :

$$\langle E \rangle = -N \partial_\beta \log \frac{1}{\beta \hbar \omega} = N \beta^{-1} = N k_B T \quad (4.52)$$

Un résultat important en est déduit :

$$\langle E \rangle = \frac{1}{2} k_B T \times \text{Nombre de termes quadratiques dans } H \quad (4.53)$$

Ce résultat correspond au "théorème d'équipartition de l'énergie" (déjà dérivé dans le formalisme micro-canonique) En effet, chaque terme quadratique dans l'hamiltonien donne une contribution identique à l'énergie interne E égale à $\frac{1}{2} k_B T$. De plus, cela implique une contribution identique dans la capacité thermique égale à $\frac{1}{2} k_B$.

4.3.4 N Oscillateurs Harmoniques Quantiques

1 Oscillateur harmonique quantique Afin de simplifier les calculs, nous considérons initialement un oscillateur quantique. Nous savons que l'énergie de l'état i est donné par :

$$E_i = \hbar \omega \left(\frac{1}{2} + i \right), \quad i = 1, 2, \dots \quad (4.54)$$

La fonction de partition $Z(\beta)$ est donnée par :

$$z(\beta) = \sum_{i=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (\frac{1}{2} + i)} = e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}} \sum_{i=0}^{\infty} (e^{-\beta \hbar \omega})^i \quad (4.55)$$

Comme $\beta \hbar \omega > 0 \Rightarrow |e^{-\beta \hbar \omega}| < 1$ et donc nous avons une série géométrique convergente. Ainsi,

$$\sum_{i=0}^{\infty} (e^{-\beta \hbar \omega})^i = \frac{1}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \Rightarrow z(\beta) = \frac{e^{-\frac{\beta \hbar \omega}{2}}}{1 - e^{-\beta \hbar \omega}} \quad (4.56)$$

N oscillateurs non-couplés Comme nous considérons des oscillateur non-couplés, l'énergie totale est donnée par la somme des énergies de chaque oscillateur:

$$E_N^{\text{tot}} = \hbar \omega \sum_{k=1}^N \left(\frac{1}{2} + i_k \right) \quad (4.57)$$

La fonction de partition est donné par la somme sur tout les états possibles, c'est-à-dire :

$$Z_N(\beta) = \sum_{i_1=0}^{\infty} \dots \sum_{i_N=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega \sum_{k=1}^N (\frac{1}{2} + i_k)} = \sum_{i_1=0}^{\infty} \dots \sum_{i_N=0}^{\infty} \prod_{k=1}^N e^{-\beta \hbar \omega (\frac{1}{2} + i_k)} = \prod_{k=1}^N \underbrace{\sum_{i_k=0}^{\infty} e^{-\beta \hbar \omega (\frac{1}{2} + i_k)}}_{z(\beta)} \quad (4.58)$$

Ainsi, comme dans le cas classique, la fonction de partition pour N oscillateurs est donnée par $[Z(\beta)]^N$ et donc, en utilisant l'équation (4.56) :

$$Z_N(\beta) = [z(\beta)]^N = \left(\frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega}} \right)^N \quad (4.59)$$

Nous pouvons maintenant calculer l'énergie **moyenne par oscillateur** $\langle e \rangle = \frac{1}{N} \langle E \rangle$:

$$\frac{\ln Z_N}{N} = \ln(z) = - \left(\frac{\beta\hbar\omega}{2} + \ln(1 - e^{-\beta\hbar\omega}) \right) \quad (4.60)$$

$$\Rightarrow \langle e \rangle = - \frac{\partial \ln(z)}{\partial \beta} = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right) = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \langle n \rangle \right) \quad (4.61)$$

où nous avons posé $\langle n \rangle = (e^{\beta\hbar\omega} - 1)^{-1}$ le niveau d'énergie moyen d'un oscillateur. Comparons ces résultats avec le cas classique en prenant d'abord la limite de T grand c'est-à-dire $\beta \ll 1$. Nous avons que :

$$e^{\beta\hbar\omega} \simeq 1 + \beta\hbar\omega \Rightarrow \langle e \rangle \simeq \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\beta\hbar\omega} \right) \stackrel{\beta \ll 1}{\approx} \frac{1}{\beta} = k_B T = \langle e \rangle_{\text{classique}} \quad (4.62)$$

Ainsi, pour T grand, les cas classique et quantique s'accordent. Considérons maintenant T petit, i.e. $\beta \gg 1$:

$$\langle e \rangle = \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega} - 1} \right) \stackrel{e^{\beta\hbar\omega} \gg 1}{\approx} \frac{\hbar\omega}{2} + \hbar\omega e^{-\beta\hbar\omega} \neq \langle e \rangle_{\text{classique}} \quad (4.63)$$

4.3.5 Gel "quantique" des degrés de liberté

Les résultats ne s'accordent pas pour des petites températures! Nous avons donc des effets quantiques que l'on ne peut pas négliger!

Considérons la chaleur spécifique à volume constant $c_V = \frac{\partial \langle e \rangle}{\partial T}$. Dans le cas classique, nous obtenons simplement $c_V = k_B$, cependant, dans le cas quantique, nous avons :

$$c_V = \frac{N}{k_B} \left(\frac{\hbar\omega}{T} \right)^2 \frac{e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2} \quad (4.64)$$

Examinons maintenant le comportement asymptotique de c_V . Pour faciliter cela, définissons la température d'Einstein, T_E donnée par $k_B T_E = \hbar\omega$. Pour $T \ll T_E$, on a $\langle e \rangle \approx \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + e^{-\beta\hbar\omega} \right) \Rightarrow c_V \approx \frac{\hbar\omega}{k_B T^2} e^{-\frac{\hbar\omega}{k_B T}} \rightarrow 0$, lorsque $T \rightarrow 0$. Cela montre à nouveau que le comportement diffère entre les cas quantiques et classiques pour des faibles températures. Néanmoins, pour $T \gg T_E$, on a $\langle e \rangle \approx \hbar\omega \left(\frac{1}{2} + \frac{k_B T}{\hbar\omega} \right) \approx k_B T \Rightarrow c_V \approx k_B$ et on retrouve donc le cas classique. Un plot illustrant ce comportement est donné en Fig.4.2.

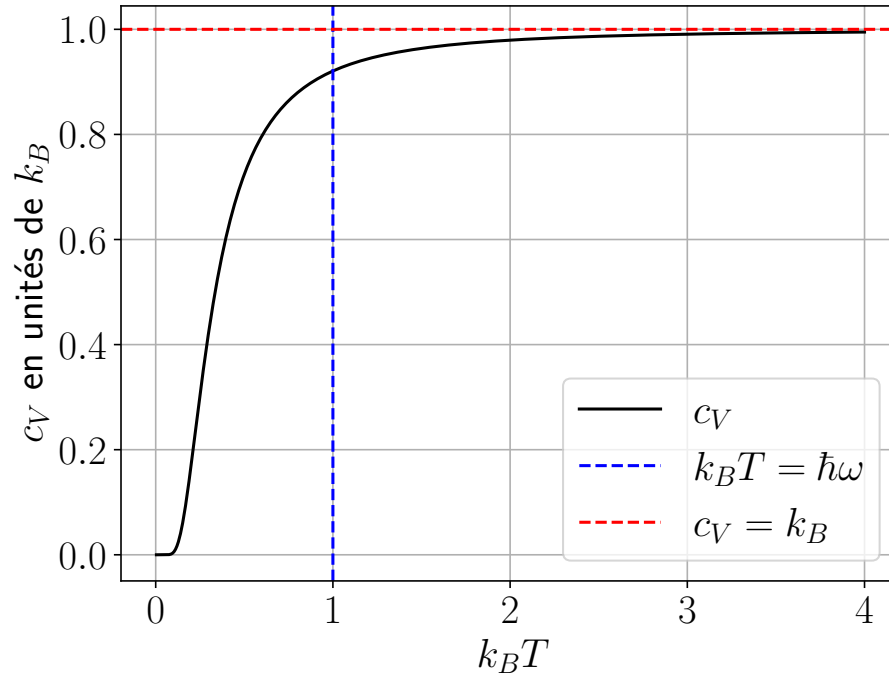


Figure 4.2: Plot de c_V en fonction de $k_B T$ pour N oscillateurs harmoniques quantiques en noir, et classique en rouge. Température d'Einstein, T_E , en bleu. Paramètres utilisés : $\hbar = \omega = k_B = 1$.

Tout se passe comme si, en dessous de la température $T < \frac{\hbar\omega}{k_B}$, les deux degrés de liberté quadratiques "disparaissent" : le facteur de chaleur spécifique $C_V = k_B$ n'est alors plus présent. Ce phénomène est appelé **gel des degrés de liberté** : à basse température, inférieure à la température d'Einstein $T_E = \frac{\hbar\omega}{k_B}$, on commence à percevoir la discrétisation quantique du spectre d'énergie. Le système ne peut plus s'exciter continûment : il reste "figé" dans son état fondamental, à moins qu'on ne lui fournisse une énergie suffisante, de l'ordre de $k_B T_E$. Ce gel quantique est un phénomène fondamental, qui se retrouve à l'origine de nombreux comportements macroscopiques remarquables (conductivité, résistivité, etc.).

Nous allons le retrouver d'ailleurs tout de suite dans le comportement de la chaleur spécifique des gaz.

4.4 Gaz parfaits

4.4.1 Gaz parfaits monoatomiques

Un gaz monoatomique dilué se comporte comme un gaz parfait car les interactions intermoléculaires peuvent être négligées, mettant l'énergie potentielle à zéro. En N dimensions, un gaz parfait a $3N$ degrés de liberté quadratique dans son Hamiltonien :

$$H = \frac{p_{ix}^2}{2m} + \frac{p_{iy}^2}{2m} + \frac{p_{iz}^2}{2m} \quad (4.65)$$

La chaleur spécifique d'un gaz parfait se trouve à l'aide du théorème de l'équipartition de l'énergie (??) sachant qu'un gaz parfait présente $3N$ degrés de liberté quadratique. L'énergie interne U n'est composé que

de l'énergie cinétique car comme précisé précédemment l'énergie potentielle est nulle :

$$C_v = \frac{\delta U}{\delta T} = \frac{\delta \frac{3N}{2} k_b T}{\delta T} = \frac{3}{2} N k_b \quad (4.66)$$

À l'échelle des particules on utilise la constante de Boltzmann k_B . Cependant à l'échelle d'un nombre de moles n , il est plus facile de travailler avec la constante des gaz parfaits $R = N_A k_b$. Le nombre d'Avogadro N_A est relié à la dimension N par la relation $N = n N_A$. La chaleur spécifique peut alors s'écrire

$$C_V = \frac{3}{2} n R \quad (4.67)$$

À noter que pour simplifier on pose souvent $n = 1$, la formule est alors valable pour une mole.

4.4.2 Gaz parfaits bi-atomiques

Les molécules d'un gaz biatomique sont constituées de deux atomes semblables ou différents liés par une interaction élastique. On note α la constante de rappel entre ces deux atomes :

$$H = \sum_{i=1}^n \frac{\|p_{i1}\|_2^2}{2m} + \frac{\|p_{i2}\|_2^2}{2m} + \frac{1}{2} \alpha \|q_{i1} - q_{i2}\|^2. \quad (4.68)$$

Par rapport aux gaz monoatomiques, cette configuration confère aux molécules des degrés de liberté supplémentaires, liés à la *rotation* et à la *vibration*. Au total, un gaz biatomique possède 7 degrés de liberté : 3 de translation, 2 de rotation et 2 de vibration. Les énergies caractéristiques associées sont respectivement $\hbar\omega_r$ pour les rotations et $\hbar\omega_v$ pour les vibrations, avec ω_r et ω_v les fréquences correspondantes.

Comme nous l'avons vu précédemment pour l'oscillateur harmonique, il existe un phénomène appelé **gel des degrés de liberté** : à basse température, si $k_B T < \hbar\omega_i$ pour $i \in \{r, v\}$, l'énergie thermique disponible est inférieure à l'énergie requise pour exciter ces modes. Ces degrés de liberté sont alors "gelés" : ils ne participent plus à l'énergie interne du gaz ni à sa capacité calorifique. Ainsi, selon la température, les contributions rotationnelles et vibrationnelles peuvent apparaître ou disparaître, ce qui explique les variations de C_V observées expérimentalement.

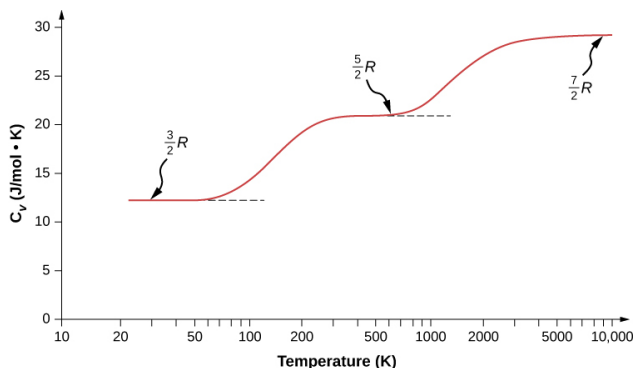


Figure 4.3: Capacité calorifique molaire de l'hydrogène en fonction de la température (sur une échelle logarithmique). Les trois étapes ou plateaux montrent différents nombres de degrés de liberté que les énergies typiques des molécules doivent atteindre pour s'activer. L'énergie cinétique de translation correspond à trois degrés de liberté, de rotation à deux autres et de vibration à deux autres.

4.5 Grands systèmes: La limite thermodynamique

Lorsque nous étudions des systèmes thermodynamiques, il est crucial de comprendre comment les propriétés de ces systèmes évoluent avec leur taille. Dans la limite des grands systèmes, où le nombre de particules N tend vers l'infini, nous commençons par examiner les dérivées du logarithme de la fonction de partition $Z(\beta)$. Dans ce contexte, l'énergie E , l'énergie libre F , et l'énergie normalisée e sont des variables aléatoires. Nous notons les variables aléatoires normalisées par le nombre de particules N en lettres minuscules.

De plus, nous nous attendons à ce que l'énergie libre satisfasse l'extensivité, ce qui nous permet de poser :

$$F(T) = Nf(T) \quad \text{et} \quad F(\beta) = Nf(\beta) \quad (4.69)$$

En utilisant ces relations, nous pouvons écrire :

$$\partial_\beta \log(Z(\beta)) = -\langle E \rangle = \partial_\beta (-\beta F(\beta)) = N \partial_\beta (-\beta f(\beta)) = O(N) \quad (4.70)$$

et

$$\partial_\beta^2 \log(Z(\beta)) = \langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \partial_\beta^2 (-\beta F(\beta)) = O(N) \quad (4.71)$$

Les dérivées du logarithme de la fonction de partition $Z(\beta)$ nous permettent donc de montrer que la moyenne de l'énergie $\langle E \rangle$ ainsi que la variance de l'énergie $\text{var}(E)$ sont d'ordre $O(N)$.

Nous savons également que la moyenne de l'énergie normalisée par le nombre de particules $\langle e \rangle$ peut s'établir comme suit :

$$\langle e \rangle = \frac{1}{N} \langle E \rangle = \frac{1}{N} \partial_\beta \log(Z(\beta)) \quad (4.72)$$

On remarque que $\langle e \rangle \in O(n)$. Cela nous permet également d'exprimer la variance de l'énergie en fonction de la variance de l'énergie normalisée :

$$\langle E^2 \rangle - \langle E \rangle^2 = \langle (Ne)^2 \rangle - \langle Ne \rangle^2 = N^2 \text{var}(e) \quad (4.73)$$

Ainsi, nous avons montré que dans la limite des grands systèmes, les propriétés thermodynamiques telles que l'énergie et sa variance se comportent de manière prévisible et extensible. On sait que la variance de l'énergie est d'ordre $O(N)$, ce qui implique que la variance de l'énergie normalisée est d'ordre $O(1/N)$. L'énergie totale du système E présente une fluctuation d'ordre $O(\sqrt{N})$, et l'énergie par particule e présente une fluctuation d'ordre $O(1/\sqrt{N})$. Cela signifie que, dans un grand système, l'énergie normalisée tend en probabilité vers sa valeur moyenne :

$$e_{N \rightarrow \infty} = \langle e \rangle \quad (4.74)$$

La distribution de l'énergie normalisée e tend asymptotiquement vers la moyenne $\langle e \rangle$, et lorsque le système est suffisamment grand, la distribution se comporte comme un delta de Dirac $\delta(e - \langle e \rangle)$. La Figure 4.4 illustre l'évolution de la probabilité en fonction de l'énergie lorsque la taille du système N augmente.

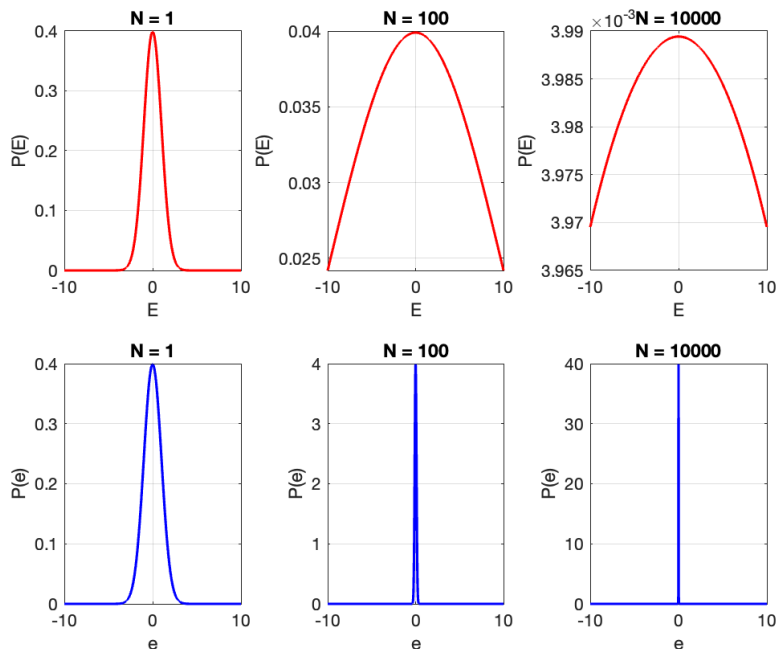


Figure 4.4: Illustration des densités d'énergie $P(E)$ et $P(e)$ en fonction de l'énergie E et de l'énergie normalisée e . Notons que $\langle E \rangle$ est d'ordre $O(N)$ et que $\langle e \rangle$ est d'ordre $O(1)$. Ici, les graphes ont été recentrés pour montrer seulement les fluctuations autour des valeurs moyennes.

Dans un grand système, en supposant que l'énergie libre F soit extensive, les variables thermodynamiques (T, P, e) deviennent intensives et déterministes. Cela signifie qu'elles ne sont plus des variables aléatoires. En d'autres termes, le système se comporte globalement comme si toutes les densités d'énergie étaient équivalentes, les fluctuations deviennent négligeables par rapport à la taille du système, et les variables thermodynamiques peuvent être traitées comme des constantes.

Un concept important: l'équivalence des ensembles!

Un autre aspect important à noter est l'équivalence des ensembles micro-canonique et canonique dans la limite des grands systèmes (propriété développée dans le Chapitre 5). Le formalisme micro-canonique suppose une énergie E fixée, tandis que le formalisme canonique suppose une température T fixée. Dans la limite où N tend vers l'infini, ces deux formalismes deviennent équivalents. Cette propriété, connue sous le nom d'équivalence des ensembles, sera développée dans une prochaine partie.

4.6 Compétition Entropie/Energie: maximisation de l'énergie libre

Soit un système pouvant occuper différentes configurations et différents niveaux d'énergie, en contact avec un thermostat à température T . Le volume et le nombre de moles du système restant constant, nous les omettrons dans la suite. La fonction de partition canonique peut s'exprimer par une somme sur les configurations ou sur les énergies:

$$Z(\beta) = \sum_{\text{config}} e^{-\beta E_{\text{config}}} = \sum_E \Omega(E) e^{-\beta E} \quad (4.75)$$

La probabilité que le système ait une énergie E est alors:

$$\mathbb{P}(E) = \frac{1}{Z(T)} e^{\frac{1}{k_B} [S_\mu(E) - \frac{E}{T}]} \quad (4.76)$$

Où $S_\mu(E)$ est l'entropie microcanonique du système à l'énergie E .

Montrons la formule en équation (4.76). Tout d'abord, on rappelle l'expression de l'entropie microcanonique:

$$S_\mu(E) = k_B \ln [\Omega(E)] \quad (4.77)$$

De façon équivalente, on peut écrire:

$$\Omega(E, V, N) = e^{\frac{S_\mu(E, V, N)}{k_B}} \quad (4.78)$$

De plus, l'équation (4.75) nous indique que la probabilité que le système ait l'énergie E vaut:

$$\mathbb{P}(E) = \frac{\Omega(E) e^{-\frac{E}{k_B T}}}{Z(\beta)} \quad (4.79)$$

Ainsi, en insérant l'équation (4.78) dans l'équation (4.79), on retrouve le résultat présenté en (4.76).

Remarque: l'expression (4.76) traduit la compétition entre l'énergie et l'entropie microcanonique du système. *L'arbitre* est ici la température: en effet, pour de grandes températures, l'entropie l'emporte tandis que l'énergie prend le dessus pour de basses températures.

On voit donc que l'on a un parallèle intéressant avec le formalisme microcanonique, ou pour un grand système, les observables "libres" (non fixées) doivent maximiser l'entropie! Ici, on maximisera à la place l'énergie libre!

En effet, considérons une observable notée O , liée au paramètre intensif $o = O/N$. La fonction de partition peut alors s'exprimer comme la somme de fonctions de partition différentes, chacune représentant une situation où o est fixé. En utilisant la définition de l'énergie libre (donnée en (4.20)), la fonction de partition peut alors être réécrite comme

$$Z(\beta) = \sum_{\text{conf } i} e^{-\beta E_i} = \sum_{\substack{O \text{ possibles,} \\ E \text{ possibles}}} \Sigma(O, E) e^{-\beta E} = \sum_{\substack{o \text{ possible,} \\ e \text{ possible}}} e^{N \frac{1}{k_B} s_{\text{mu}}(o, e)} e^{-N \beta e} \quad (4.80)$$

$$= \sum_{o \text{ possible}} \left(\sum_{e \text{ possible}} e^{N \left(\frac{1}{k_B} s_{\text{mu}}(o, e) - N \beta e \right)} \right) = \sum_{o \text{ possible}} e^{-N f_o(\beta, o)} \quad (4.81)$$

Où est apparu l'énergie libre à "o" fixe $N f_o(\beta, o)$, ou l'on a utilisé l'extensivité de l'entropie!

Mais si l'on se souvient de la définition de l'énergie libre on a alors

$$e^{-\beta N f(\beta)} = \sum_{o \text{ possible}} e^{-N f_o(\beta, o)} \quad (4.82)$$

En faisant une approximation standard, et en supposant que le paramètre o varie de façon quasi-continue, on peut remplacer la somme en équation (4.80) par une intégrale:

$$e^{-\beta F} = \int do e^{-\beta N f_o(o, \beta)} \quad (4.83)$$

Prenons le logarithme de l'équation et divisons par $-\beta N$. On obtient alors l'équation suivante:

$$\frac{F}{N} = f = -\frac{1}{\beta N} \ln \int do e^{-\beta N f(o)} \quad (4.84)$$

Or la méthode de Laplace nous indique que l'intégrale en (4.84) tend, lorsque N devient très grand, vers $\min_o f(o)$:

$$\frac{F}{N} = f \lim_{N \rightarrow \infty} \min_o f(o) \quad (4.85)$$

Cela indique bien *qu'un paramètre libre d'un système thermodynamique à température constante tend à minimiser l'énergie libre par particule*. Encore une fois, ceci est à mettre en parallèle avec le formalisme micro-canonique, où l'on cherche à maximiser l'entropie à énergie fixée!

4.7 Énergie libre et dérivées partielles

Dans cette limite thermodynamique, cette maximisation nous permet alors de caractériser le système étudié à l'aide des différentes dérivées partielles de l'énergie libre!

4.7.1 Entropie canonique

La première relation, nous la connaissons bien! En effet si l'on repart de

$$Z(T) = \sum_E e^{\frac{1}{k_B} [S_\mu(E) - \frac{E}{T}]} \quad (4.86)$$

On a immédiatement

$$Z(T) \approx \int de e^{\frac{N}{k_B} [s_\mu(e) - \frac{e}{T}]} \quad (4.87)$$

et donc par Laplace

$$f(T) = \min_e [e - T s_\mu(e)] = \quad (4.88)$$

et l'on retrouve notre relation bien connue! En utilisant les propriétés de la transformée de Legendre, on retrouve par ailleurs que $\partial f / \partial T = -s$, ou bien avec les notation extensive $\partial F / \partial T = -S$! C'est bien ce que l'on a écrit dans 4.41!

4.7.2 pression statistique

L'extensivité de l'énergie libre nous permet de considérer que l'énergie libre totale du système, composé de deux sous-systèmes, est la somme des énergies libres de chacun d'eux. En minimisant cette énergie libre totale par rapport à un paramètre, tel que le volume V_1 du premier sous-système, tout en conservant l'égalité des volumes totaux $V = V_1 + V_2$, nous obtenons une condition d'équilibre thermodynamique entre les deux sous-systèmes. Cette condition s'écrit :

$$F_{\text{sys}}(T, V, N) = \min_{V_1} [F_1(T_1, V_1, N_1) + F_2(T_2, V_2, N_2)] \quad (4.89)$$

Cette minimisation implique que les variations de l'énergie libre avec le volume doivent être égales entre les deux sous-systèmes pour maintenir l'équilibre. Mathématiquement, cela se traduit par l'égalité des dérivées partielles de F_1 et F_2 par rapport à leurs volumes respectifs :

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial V_1} \right)_{T_1, N_1} = \left(\frac{\partial F_2}{\partial V_2} \right)_{T_2, N_2} := -P \quad (4.90)$$

où P est la pression commune à travers les deux sous-systèmes, notée pression statistique. Cette égalité résulte du fait que, pour un équilibre mécanique, la pression exercée par chaque sous-système doit être la même. Ainsi, à l'équilibre, la pression est définie par la dérivée de l'énergie libre de Helmholtz par rapport au volume, ce qui permet d'exprimer la pression interne du système à température constante.

4.7.3 potentiel chimique

De la même manière que l'équilibre mécanique impose l'égalité des pressions dans les sous-systèmes, l'équilibre chimique entre deux sous-systèmes implique que leurs potentiels chimiques doivent être égaux. Cette condition découle de l'extensivité de l'énergie libre de Helmholtz, qui permet de décrire l'interaction entre sous-systèmes à travers les variables thermodynamiques. Pour un système composé de deux sous-systèmes, on écrit l'énergie libre totale comme :

$$F_{\text{sys}}(T, V, N) = \min_{N_1} [F_1(T_1, V_1, N_1) + F_2(T_2, V_2, N_2)] \quad (4.91)$$

où $N = N_1 + N_2$ est le nombre total de particules dans le système. Pour minimiser l'énergie libre par rapport à N_1 , il faut que les dérivées de F_1 et F_2 par rapport à N_1 et N_2 soient égales. Cela signifie que :

$$\left(\frac{\partial F_1}{\partial N_1} \right)_{T_1, V_1} = \left(\frac{\partial F_2}{\partial N_2} \right)_{T_2, V_2} := \mu \quad (4.92)$$

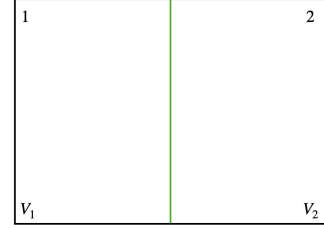


Figure 4.5: Illustration d'un système composé avec paroi imperméable et mobile

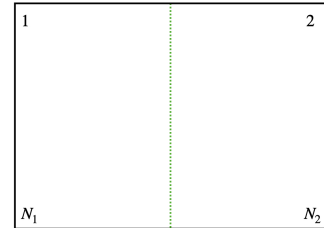


Figure 4.6: Illustration d'un système composé avec paroi perméable et fixe

Cette relation exprime l'égalité des potentiels chimiques μ dans les deux sous-systèmes. Le potentiel chimique, défini comme la variation de l'énergie libre en fonction du nombre de particules à température et volume constants, est une grandeur clé qui régit l'équilibre chimique. Pour qu'il y ait un équilibre dans l'échange de particules entre les deux sous-systèmes, leurs potentiels chimiques doivent être égaux. Autrement dit, à l'équilibre, l'ajout ou la suppression d'une particule dans l'un des sous-systèmes doit avoir le même effet sur l'énergie libre que dans l'autre.

4.7.4 Différentielle de l'énergie libre

En utilisant les résultats obtenus en (4.41), (4.90) et (4.92), la formule de la différentielle de l'énergie libre, décrite dans le formalisme canonique, peut alors s'établir telle que :

$$dF(T, V, N) = -SdT - PdV + \mu dN \quad (4.93)$$

On rappelle alors la formule différentielle de l'entropie d'un système d'après le formalisme micro-canonique :

$$S(E, V, N) = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN \quad (4.94)$$

Lorsque le système devient grand, on cherche dans le formalisme canonique à minimiser l'énergie libre $F(T, V, N)$ à T, V, N fixés, tandis que dans le formalisme microcanonique, on cherche à maximiser l'entropie $S(E, V, N)$ à E, V, N fixés.