

Lecture 3: Systèmes isolés: Le formalisme micro-canonique

Professeur: Florent Krzakala

Dylan Oguey, Amélie Coulon, Joséphine Grassot, Gabriel Pilvin, Louis Tilquin, Louise Dompnier, Lucie Gobat, Amaury Bessenay

3.1 Les Fondamentaux

Ce cours porte sur les systèmes isolés, contenant N particules dans un volume V , ayant une énergie totale E . Tous les raisonnements qui suivent sont basés sur l'**hypothèse ergodique**, fondamentale en physique statistique. Cette dernière consiste à supposer que tous les micro-états compatibles avec un macro-état sont équiprobables sur une période suffisamment longue.

Le principe est de calculer des moyennes sur les micro-états compatibles avec E . Avec Ω micro-états équiprobables, chaque micro-états i a une probabilité $p_i = \frac{1}{\Omega}$. Ω désigne un nombre dans le domaine discret et un volume de le domaine du continu.

Definition 3.1 On définit l'entropie de Boltzmann ou entropie micro-canonique par :

$$S(N, V, E) = k_B \log(\Omega(N, V, E)) \quad (3.1)$$

avec $k_B = 1.38 \cdot 10^{23} \text{ J.K}^{-1}$ la constante de Boltzmann.

Cette expression de l'entropie est un cas particulier de l'entropie de Gibbs-Shannon H , définie dans la Lecture 1. Dans notre cas, pour des micro-états équiprobables:

$$\forall i \in \{1, \dots, \Omega\}, \quad p_i = \frac{1}{\Omega} \quad \text{donc} \quad H(\{p_i\}) = \frac{1}{\Omega} \sum_i \log(\Omega) = \log(\Omega) \propto S(N, V, E) \quad (3.2)$$

R La constante k_B a été introduite pour des raisons principalement physique - le logarithme étant une quantité sans dimension et la relation thermodynamique $U = TS$ obligent à rajouter une constante ayant la dimension d'une énergie par une température.

Pour calculer le nombre de micro-états Ω , il est possible de passer par l'espace de phases à $2ND$ dimensions (N particules, D positions et quantités de mouvement). L'espace des phases étant continu, cela n'a pas vraiment de sens de calculer un nombre, Ω correspond plutôt à un volume. En revanche, si on intègre sur \vec{q} et \vec{p} alors Ω a la dimension d'une action ($[E][T]$). Cependant, le logarithme doit être appliqué à un nombre sans dimension. On normalise donc Ω par la plus petite action que l'on connaisse, la constante de Planck $h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$. La constante de Planck réduite \hbar est liée à h par $2\pi\hbar = h$.

En intégrant dans l'espace de phase, on obtient l'expression suivante pour le nombre de micro-états :

$$\Omega(E, N, V) = \int d\vec{q}^N d\vec{p}^N \frac{1}{h^{ND}} \delta(\mathcal{H} - E) \delta(q \in V) = \int d\vec{q}^N d\vec{p}^N \left(\frac{1}{\hbar 2\pi} \right)^{ND} \delta(\mathcal{H} - E) \delta(q \in V) \quad (3.3)$$

3.2 Entropie et température statistique

On considère deux systèmes thermodynamiques (E_1, V_1, N_1) et (E_2, V_2, N_2) , initialement isolés. Leur entropie est respectivement $S_1(E_1)$ et $S_2(E_2)$.

Les systèmes sont par la suite mis en contact et forment le système isolé (E, V, N) . Le volume V_i et le nombre de particules N_i de chaque sous système est fixe. Seul les transferts d'énergie sont possibles à travers la paroi (voir Fig.3.1).

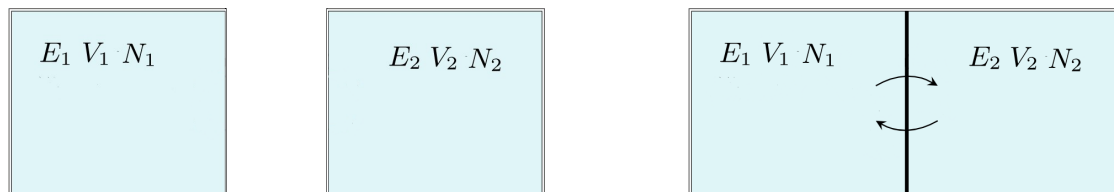


Figure 3.1: Systèmes thermodynamiques (E_i, V_i, N_i) à V_i, N_i fixés, avant et après la mise en contact

Par extensivité de l'énergie E et de l'entropie S , ces grandeurs s'expriment comme

$$E = E_1 + E_2 \quad (3.4)$$

$$S = S_1(E_1) + S_2(E_2) = S_1(E_1) + S_2(E - E_1) \quad (3.5)$$

R On fait ici l'hypothèse que l'entropie est extensive, ce qui est généralement vrai pour des systèmes très grands avec un grand nombre de particules N et dont les problèmes liés aux bords du domaine sont négligés.

D'après le principe d'entropie maximale, à l'équilibre thermodynamique, le système adopte l'état macroscopique qui correspond au plus grand nombre de micro-états accessibles. En effet si on cherche la probabilité d'être dans un macro-état x , on obtient :

$$P(x) = \frac{\Omega(x)}{\Omega_{\text{tot}}} \propto e^{S(x)}, \quad (3.6)$$

avec $\Omega(x)$ le nombre de micro-états correspondant à l'état x et Ω_{tot} le nombre total de micro-états possibles. Cette probabilité sera ensuite dominée par le terme exponentiel maximal (grandes déviations).

Ainsi, par 3.1, ce principe assure que l'entropie S du système total est maximale à l'équilibre. La condition d'équilibre s'écrit alors, avec (3.5),

$$0 = \frac{\partial S}{\partial E_1} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} + \frac{\partial E_2}{\partial E_1} \frac{\partial S_2}{\partial E_2} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} - \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \Rightarrow \frac{\partial S_1}{\partial E_1} = \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \quad (3.7)$$

Definition 3.2 On définit alors la **température statistique** T comme:

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} \quad (3.8)$$

et 3.7 s'écrit comme $T_1 = T_2$ à l'équilibre, où T_i est la température du sous système $i \in \{1, 2\}$.

Definition 3.3 On définit également l'inverse de la température

$$\beta = \frac{1}{k_B T} = \frac{\partial \log \Omega}{\partial E}. \quad (3.9)$$

La fonction entropie étant une fonction croissante du temps ($\frac{dS}{dt} \geq 0$), il vient

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\partial S_1}{\partial E_1} \frac{\partial E_1}{\partial t} + \frac{\partial S_2}{\partial E_2} \frac{\partial E_2}{\partial t} = \frac{1}{T_1} \frac{\partial(E_1)}{\partial t} + \frac{1}{T_2} \frac{\partial(E - E_1)}{\partial t} = \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \frac{\partial E_1}{\partial t} \geq 0 \quad (3.10)$$

- Si $T_1 \geq T_2$, $\frac{\partial E_1}{\partial t} \leq 0$ ce qui correspond à un transfert d'énergie du système 1 vers 2, c'est à dire du système chaud vers le système froid.
- Si $T_1 \leq T_2$, $\frac{\partial E_1}{\partial t} \geq 0$, ce qui correspond à un transfert d'énergie du système 2 vers 1, c'est à dire du système chaud vers le système froid.

Ces observations sont cohérentes avec le second principe de la thermodynamique.

3.3 Entropie et pression statistique

On considère les même systèmes initiaux que dans le paragraphe précédent, (E_1, V_1, N_1) et (E_2, V_2, N_2) . Les systèmes sont mis également mis en contact mais la paroi du système isolé (E, V, N) est mobile (voir Fig.3.2). Chaque sous-système est fermé donc le nombre de particules N_i de chaque sous système est fixe tandis que leur volume V_i varie.

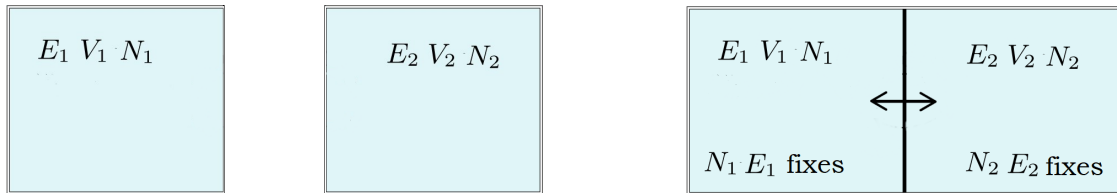


Figure 3.2: Systèmes thermodynamiques (E_i, V_i, N_i) à E_i, N_i fixés, avant et après la mise en contact

L'entropie satisfait l'équation (3.5) mais dans ce cas la variable du problème est le volume. L'expression de l'entropie s'écrit ainsi:

$$S(V) = S_1(V_1) + S_2(V_2) = S_1(V_1) + S_2(V - V_1) \quad (3.11)$$

car par extensivité du volume on a $V = V_1 + V_2$.

A l'équilibre, d'après le second principe de la thermodynamique, l'entropie S du système est maximale. La condition d'équilibre s'écrit

$$0 = \frac{\partial S}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} + \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \frac{\partial V_2}{\partial V_1} = \frac{\partial S_1}{\partial V_1} - \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \Rightarrow \frac{\partial S_1}{\partial V_1} = \frac{\partial S_2}{\partial V_2} \quad (3.12)$$

Definition 3.4 La *pression micro-canonique* P est alors définie comme

$$P = T \frac{\partial S(V)}{\partial V} \quad (3.13)$$

Ainsi on peut réécrire l'équation (3.12) comme $\frac{P_1}{T} = \frac{P_2}{T}$, où T est la température du grand système à l'équilibre.

Ainsi, la différentielle de l'entropie pour un système dépendant de l'énergie interne E et du volume V peut s'écrire de la manière suivante:

$$dS(E, V) = \left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_V dE + \left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_E dV = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV \quad dE = TdS - PdV = \Delta Q - \Delta W \quad (3.14)$$

En réarrangeant cette expression, on obtient la forme du premier principe de la thermodynamique pour un système fermé :

$$dE = TdS - PdV = \delta Q - \delta W, \quad (3.15)$$

où δQ représente la quantité de chaleur échangée avec le milieu extérieur au système et δW le travail des forces non conservatives du milieu extérieur sur le système. Cette relation traduit le premier principe de la thermodynamique, qui énonce que, pour un système fermé, toute variation de son énergie interne dE est égale à la somme des énergies échangées avec le milieu extérieur sous forme de chaleur et de travail.

3.4 Entropie et potentiel chimique statistique

On s'intéresse enfin au cas où lorsque les deux sous systèmes (E_1, V_1, N_1) et (E_2, V_2, N_2) sont mis en contact, la paroi entre les deux permet des échanges de matière (voir Fig.3.3).

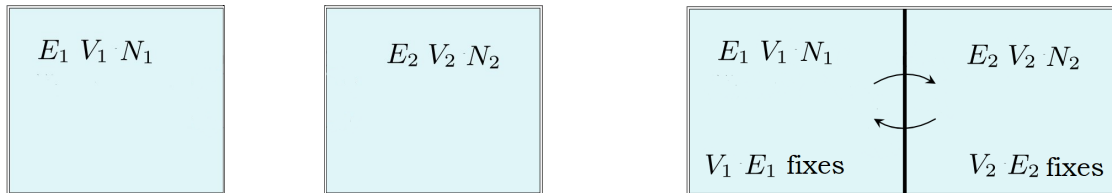


Figure 3.3: Systèmes thermodynamiques (E_i, V_i, N_i) à E_i, V_i fixés, avant et après la mise en contact

Ainsi à l'équilibre entre les deux sous systèmes il vient :

$$0 = \frac{\partial S}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} + \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \frac{\partial N_2}{\partial N_1} = \frac{\partial S_1}{\partial N_1} - \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \Rightarrow \frac{\partial S_1}{\partial N_1} = \frac{\partial S_2}{\partial N_2} \quad (3.16)$$

Definition 3.5 On définit alors le *potentiel chimique* μ comme

$$\mu = -T \frac{\partial S}{\partial N} \quad (3.17)$$

donc à l'équilibre, 3.16 s'écrit comme $T_1 \mu_1 = T_2 \mu_2$ où $T_1 = T_2 = T$ et ainsi $\mu_1 = \mu_2$.

Par ailleurs la différentielle de l'entropie pour un système ouvert se réécrit :

$$dS(E, V, N) = \frac{1}{T} dE + \frac{P}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad (3.18)$$

3.5 Quelques exemples

Exemple 1 (N particules sans interactions) ■

- Cas d'un système quantique de N particules : voir série 3 exercice 3
- Cas d'un gaz parfait classique à l'équilibre (système de N particules de masse m enfermées dans une enceinte de volume V et d'énergie totale E) : voir série 4 exercice 1

Exemple 2 (N oscillateurs harmoniques indépendants) ■

Cas classique

Soit un système composé de N oscillateurs harmoniques en une dimension, indépendants de masse m et de constante de raideur k . Dans l'espace de phase, on a l'ensemble $\{p_i, q_i\}_{i=1, \dots, N}$ avec p_i la quantité de mouvement du i^{eme} oscillateur et q_i sa coordonnée. L'énergie totale du système \mathcal{H} est donc :

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{k}{2} q_i^2$$

R Il aurait pu être toute à fait possible de considérer des oscillateurs dépendants. En effet, l'équation de mouvement des oscillateurs s'écrit comme :

$$\ddot{\mathbf{r}}(t) = -\omega^2 \mathbf{r}(t) \quad (3.19)$$

Avec \mathbf{r} le vecteur position des ressorts et ω^2 la matrice des pulsations naturelles. En diagonalisant cette matrice, on peut alors se rapporter à l'équation de N oscillateurs indépendants.

En utilisant l'expression (3.3), le nombre de micro-états du système $\Omega(N, E)$ est ici donné par :

$$\Omega(N, E) = \int \frac{1}{(2\pi\hbar)^N} dp^N dq^N \delta(\mathcal{H} - E)$$

Cependant, il est ici plus judicieux de calculer une autre quantité, $\Phi(N, E)$. Cette dernière représente le nombre de micro-états du système ayant une énergie $\mathcal{H} \leq E$.

$$\Phi(N, E) = \int_{\mathcal{H} \leq E} \frac{1}{(2\pi\hbar)^N} dp^N dq^N = \frac{1}{(2\pi\hbar)^N} \int_{\mathcal{H} \leq E} \prod_{i=1}^N dq_i dp_i \quad (3.20)$$

Ces deux objets sont reliés par la relation $\Omega(N, E) = \frac{\partial \Phi}{\partial E} \delta E$. On peut intuitivement se représenter cette relation qui est l'analogie du lien entre une aire et un volume. La dérivée de ce dernier par rapport au rayon équivaut à l'aire.

Afin de calculer l'expression (3.20) on effectue le changement de variable suivant pour chacune des variables p_i et q_i :

$$x_i = \frac{p_i}{\sqrt{2m}} \quad y_i = \sqrt{\frac{k}{2}} q_i$$

Le jacobien J de cette transformation est alors :

$$J = \det \begin{pmatrix} \frac{\partial p_i}{\partial x_i} & \frac{\partial p_i}{\partial y_i} \\ \frac{\partial q_i}{\partial x_i} & \frac{\partial q_i}{\partial y_i} \end{pmatrix} = \det \begin{pmatrix} \sqrt{2m} & 0 \\ 0 & \sqrt{\frac{2}{k}} \end{pmatrix} = 2\sqrt{\frac{m}{k}} = \frac{2}{\omega}$$

Où on a défini $\omega = \sqrt{k/m}$. En appliquant ce changement de variable à $\Phi(N, E)$ l'expression (3.20) devient :

$$\Phi(N, E) = \left(\frac{1}{2\pi\hbar\omega} \right)^N \cdot 2^N \int_{\sum_{i=1}^N x_i^2 + y_i^2 \leq E} \prod_{i=1}^N dx_i dy_i = \left(\frac{1}{2\pi\hbar\omega} \right)^N \cdot 2^N \cdot V_{2N}(\sqrt{E}) = \left(\frac{E}{\hbar\omega} \right)^N \cdot \frac{1}{N!} \quad (3.21)$$

Avec $V_{2N}(\sqrt{E})$ le volume de l'hypersphère en $2N$ dimensions de rayon \sqrt{E} ¹ Grâce à l'expression (3.21) il est possible, comme on l'a vu, de trouver le nombre de micro-états du système $\Omega(N, E)$ avec la formule:

$$\Omega(N, E) = \frac{\partial \Phi}{\partial E} \delta E \quad (3.22)$$

Comme N est grand, on obtient, avec l'approximation de Stirling ($N! \approx N^N$), que

$$\Omega(N, E) = N \left(\frac{E}{\hbar\omega} \right)^{N-1} \frac{1}{N!} \delta E = \frac{1}{(N-1)!} \left(\frac{E}{\hbar\omega} \right)^{N-1} \delta E \stackrel{N \gg 1}{\approx} \frac{1}{N!} \left(\frac{E}{\hbar\omega} \right)^N \delta E \stackrel{\text{Stirling}}{\approx} \left(\frac{E}{N\hbar\omega} \right)^N \delta E \quad (3.23)$$

L'entropie pour un système composé de N oscillateurs harmoniques peut s'écrire, en utilisant que δE est petit :

$$S(N, E) = k_B \log(\Omega) = Nk_B \log \left(\frac{E}{N\hbar\omega} \right) + \log(\delta E) \approx Nk_B \log \left(\frac{E}{N\hbar\omega} \right) \quad (3.24)$$

avec E l'énergie du système. On remarque donc que l'entropie est extensive, elle grandit avec le système (N).

Il est possible de tirer des relations thermodynamiques de cette équation comme par exemple l'énergie du système à une température T .

En effet, l'inverse de la température est la dérivé partielle de l'entropie par rapport à E :

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S}{\partial E} = Nk_B \frac{\frac{1}{N\hbar\omega}}{\frac{E}{N\hbar\omega}} = \frac{Nk_B}{E} \Leftrightarrow E = Nk_B T \quad (3.25)$$

Théorème d'équipartition de l'énergie par degré de liberté quadratique

L'Eq.3.25 est un exemple du théorème d'équipartition de l'énergie par degré de liberté quadratique (la preuve sera présentée plus tard dans le cours) qui nous informe que si un système possède un Hamiltonien de la forme:

$$\mathcal{H} = f(z_1, z_2, \dots) + \sum_i \alpha_i z_i^2 \quad (3.26)$$

avec $f(z_i)$ une fonction arbitraire des degrés de liberté et une dépendance quadratique de certaines variables, alors la partie de l'énergie qui correspond aux termes quadratiques $\sum_i \alpha_i z_i^2$ va contribuer à l'énergie totale comme $\frac{1}{2}k_B T$ pour chacun des termes quadratiques.

¹On rappelle le résultat vu dans la Série 2: $V_d = C_d R^d$ avec $C_d = \frac{\pi^{d/2}}{(\frac{d}{2})!}$

Énergie d'un oscillateur harmonique

Ainsi, pour un système composé de N oscillateurs harmoniques l'Hamiltonien s'écrit $\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} + \frac{q_i^2}{2}k$. Il est possible d'identifier deux dépendance quadratique des degrés de liberté du système. Ces deux termes étant N fois dans la somme ainsi la contribution est de $2N$.

L'énergie du système est donc donnée par $E = Nk_B T$ avec N le nombre d'oscillateurs harmoniques.

Énergie d'un gaz parfait

La seule énergie d'un gaz parfait vient de l'énergie cinétique des particules. L'Hamiltonien s'écrit donc $\mathcal{H} = \sum_{i=1}^N \frac{p_{ix}^2}{2m} + \frac{p_{iy}^2}{2m} + \frac{p_{iz}^2}{2m}$. Ainsi, d'après le théorème d'équipartition de l'énergie par degré de liberté quadratique l'énergie E du système est donnée par $E = \frac{3}{2}Nk_B T$.

Cas quantique

Dans le cas de l'oscillateur quantique, l'énergie d'une particule soumise à un potentiel harmonique est donnée par $E_n = \hbar\omega(n + \frac{1}{2})$. Ainsi, le système formé de N oscillateurs harmoniques possède une énergie totale donnée par

$$E_{tot} = \sum_{i=1}^N \hbar\omega(\frac{1}{2} + n_i) = \frac{\hbar\omega}{2}N + \hbar\omega \sum_{i=1}^N n_i = \frac{\hbar\omega}{2}N + \hbar\omega M \quad (3.27)$$

avec $n_i \in [0, \infty[$ le nombre quantique.

Afin de calculer l'entropie d'un tel système il faut trouver une expression de $\Omega(N, E)$ qui représente le nombre de façon de choisir les n_i qui constitue un système avec une énergie E . C'est là qu'un problème combinatoire intervient car le nombre quantique n dépend de chaque oscillateur et donc plusieurs configurations possibles mènent au même niveau d'énergie.

Par exemple, si on veut que la somme totale des n_i soit égale à 4 ($M = 4$) et que le système possède 4 oscillateurs harmoniques ($N = 4$), alors il faut prendre en compte toutes les combinaisons $(4, 0, 0, 0); (0, 4, 0, 0); (0, 0, 4, 0); (0, 0, 0, 4); (1, 3, 0, 0); (3, 1, 0, 0)...$ Pour $M = 2$ et $N = 3$, on peut illustrer les combinaisons de la manière suivante :

(n_1, n_2)	(3,0)	(0,3)	(2,1)	(1,2)
--------------	-------	-------	-------	-------

Figure 3.4: Ensemble des combinaisons pour $N = 2$ et $M = 3$

On se pose donc la question suivant : Comment compter le nombre façon de choisir, parmi N oscillateurs, le nombre de combinaisons des n_i où leur total est M ?

Pour cela, on représente le problème de manière graphique. On imagine une boîte composée de $N - 1$ séparateurs et dans laquelle on met M boules. De cette manière, nous obtenons un total de N boîtes plus petites et les M boules sont réparties selon la valeur des n_i . Le nombre de combinaisons correspond donc au nombre de dessins possibles. La Fig.3.5 illustre le dessin dans le cas $(n_1 = 1, n_2 = 2, n_3 = 1, n_4 = 0)$.



Figure 3.5: Illustration de l'image dans le cas $(1, 2, 1, 0)$

Les bords ne bougent jamais. Par conséquent, on doit disposer M boules et $N - 1$ séparateurs. On a donc $M + N - 1$ objets à disposer, ce qui fait $(M + N - 1)!$ possibilités de placements. Cependant, on compte trop de possibilités car les boules et les séparateurs sont indiscernables respectivement. L'ordre de placement des boules n'est pas importants, il faut donc diviser par $M!$. L'ordre de placement des séparateurs ne l'est pas non plus, on divise par $(N - 1)!$.

L'expression de $\Omega(N, E)$ est donc la suivante :

$$\Omega(N, E) = \frac{(M + N - 1)!}{M!(N - 1)!} \quad (3.28)$$

Afin de retrouver le résultat dérivé dans le cas classique, on va se placer dans le cas des énergies grandes. Cela revient à dire que $M \gg N$. En regardant l'Eq.3.27 on remarque donc que la quantification en $\hbar\omega$ sur M ne va pas compter dans les calculs. C'est pour cela que nous pouvons nous attendre à voir que la physique quantique et la physique classique donnent le même résultat pour des grandes énergies. Cependant, cela ne devrait pas être vrai pour des énergies de l'ordre de $\hbar\omega$.

En reprenant l'Eq.3.28 :

$$\Omega(N, E) = \frac{\overbrace{(M + N - 1)(M + N - 2)(M + N - 3) \cdots (M + 1)}^{N-1 \text{ termes}} M!}{(N - 1)! M!} \underset{M \gg N}{\approx} \frac{M^{N-1}}{(N - 1)!} \quad (3.29)$$

Finalement, on trouve une expression de M , dans la limite où les énergies sont très grandes devant N , à l'aide de l'Eq.3.27 :

$$M = \frac{E}{\hbar\omega} - \frac{N}{2} \underset{E \gg N}{\approx} \frac{E}{\hbar\omega} \quad (3.30)$$

Ce qui permet de réécrire l'Eq.3.29 :

$$\Omega(N, E) = \frac{1}{(N - 1)!} \left(\frac{E}{\hbar\omega} \right)^{N-1} \quad (3.31)$$

On retrouve bien le cas classique !

Cependant, il n'y a aucune garantie que nous retrouvions bien l'Eq.3.25 dans le cas d'une basse température et énergie. Cela montre que le théorème d'équipartition de l'énergie est vrai dans le cas classique mais semble faux dans le cas quantique (pour des énergies de l'ordre de $E = \hbar\omega$).

3.6 Résumé micro-canonique

Les systèmes étudiés doivent être isolés donc l'énergie E , le nombre de particules N , le volume V , etc, sont conservés. Toute la physique semble être déductible de la connaissance du nombre de micro-états Ω , dont le calcul représente toute la difficulté du problème. Plus précisément, elle se calcule comme suit :

$$\text{cas discret : } \Omega(N, V, E) = \# \text{ de micro-états qui correspondent à un macro-état } (N, V, E) \quad (3.32)$$

$$\text{cas continu : } \Omega(N, V, E) \simeq \frac{1}{(2\pi\hbar)^{ND}} \int dq^N dp^N \delta(\mathcal{H}(p, q) - E). \quad (3.33)$$

A partir de l'expression de Ω , l'entropie S est donnée par :

$$S(N, V, E) = k_B \log(\Omega), \quad (3.34)$$

à partir de laquelle les grandeurs physiques suivantes peuvent être obtenues :

$$\left. \frac{\partial S}{\partial E} \right|_{N, V} = \frac{1}{T}, \quad (3.35)$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial V} \right|_{E,N} = \frac{P}{T}, \quad (3.36)$$

$$\left. \frac{\partial S}{\partial N} \right|_{E,V} = -\frac{\mu}{T}, \quad (3.37)$$

où T est la température, P la pression et μ le potentiel chimique. Le modèle du gaz parfait à N particules sans interaction, celui des N oscillateurs harmoniques et le modèle des N spins indépendants aident à bien assimiler la matière du cours.

Pour terminer, il convient de prêter attention à la réelle ergodicité des systèmes. Dans le cas où par exemple on considère 2 oscillateurs complètement indépendants, l'amplitude de leurs oscillations doit rester constante au cours du temps et donc les oscillateurs ne visitent pas tous les états possibles. On peut néanmoins considérer que si les systèmes ne sont pas complètement indépendants, on peut les considérer comme ergodiques. Étant donné la complexité des calculs combinatoires et de la difficulté à penser en terme de système isolé, le formalisme canonique est introduit.