PHYS-338: **Physique Statistique** **2024-2025**

Lecture 6: Formalismes PT & Grand canonique

Professeur: Florent Krzakala *Scribes: András Horkay, Dimitri Wybaillie, Florence O'Donovan Cléa Ricou, Ljubomir Ceranic, Kalina Mihailovska, Chaussard Jules*

6.1 Grand canonique

Rappel :

- Micro-canonique (E, V, N) : Ensemble complètement isolé.
- Canonique (T, V, N) : Au lieu de fixer l'énergie, on fixe la température, créant ainsi un couplage thermique.
- Grand Canonique (T, V, μ) : On couple le système avec un thermostat, mais aussi avec un réservoir de particules, puisque le potentiel chimique μ est fixe.

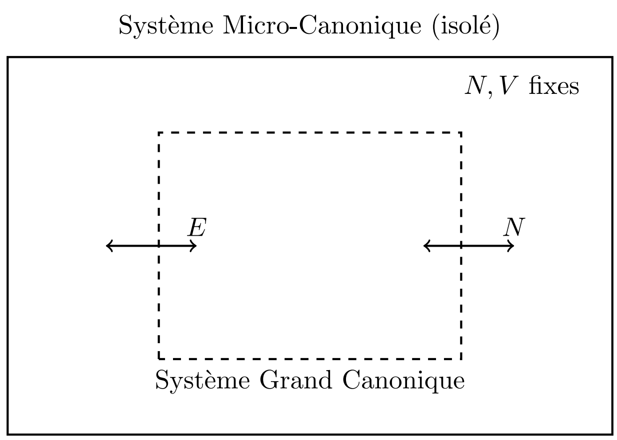


Figure 6.1: Diagramme d'un système grand-canonique couplé à un système micro-canonique isolé, où un échange de l'énergie et particules est possible.

Considérons alors un système grand-canonique (petite boîte) couplé à un système micro-canonique isolé (grande boîte). La petite boîte peut échanger de l'énergie et également des particules avec la grande boîte. On peut se demander alors quelle est la probabilité que notre système ait n_i particules et une énergie $\mathcal{E}_i$:

$$\begin{aligned}
P(n_i, \mathcal{E}_i) &\propto \Omega_{PB}(\mathcal{E}_i, n_i)\Omega_{\perp}(E - \mathcal{E}_i, N - n_i) && (6.1)\\
&\propto \Omega_{PB}(\mathcal{E}_i, n_i) e^{\frac{1}{k_B} S_{\perp}(E-\mathcal{E}_i, N-n_i)} && (6.2)\\
&\propto \Omega_{PB}(\mathcal{E}_i, n_i) e^{\frac{1}{k_B}\left(S_{\perp}(E,N) - \frac{\partial S}{\partial E}\Big|_E \mathcal{E}_i - \frac{\partial S}{\partial N}\Big|_N n_i + \frac{1}{2}\frac{\partial^2 S}{\partial E^2}\mathcal{E}_i^2 + \frac{\partial^2 S}{\partial E \partial N}\mathcal{E}_i n_i + \cdots\right)} && (6.3)\\
&\propto \Omega_{PB}(\mathcal{E}_i, n_i) e^{-\frac{\mathcal{E}_i}{k_B T} + \frac{\mu}{k_B T} n_i} && (6.4)
\end{aligned}$$

où en (6.2) on a utilisé un développement de Taylor autour de (E, N), et en (6.4) en négligeant les dérivées secondes et notant que $\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T}$ et $\frac{\partial S}{\partial N} = -\frac{\mu}{T}$, on simplifie l'expression.

La normalisation ou la probabilité totale est appelée la *grande fonction de partition*, donnée par la somme sur toutes configurations pour un nombre de particules N fixe et sur tous nombres de particules possibles (on somme sur le nombre de configurations et pas sur le spectre d'énergies, car ils existent plusieurs configurations possibles pour la même énergie). Elle peut se réécrire en termes de la fonction de partition canonique et la fugacité γ :

$$\Xi(\beta,\mu)=\sum_N\sum_i e^{-\beta E(c_N^i)+\beta\mu N}=\sum_N e^{\beta\mu N}Z_N(\beta)=\sum_N \gamma^N Z_N(\beta)$$

où $\beta=\frac{1}{k_BT}$ et c_N^i dénote la i-e configuration pour N fixe. Ainsi la probabilité d'avoir la petite boîte dans une certaine configuration pour un nombre de particules N s'écrit

$$P[N,c_N^i]=\frac{e^{-\beta E(c_N^i)+\beta\mu N}}{\Xi(\beta,\mu)} \tag{6.5}$$

Les dérivées du logarithme de la grande fonction de partition sont reliés aux moyennes du nombre de particules et de l'énergie.

$$\begin{aligned}
\frac{\partial}{\partial\beta}\log(\Xi)&=\frac{1}{\Xi}\frac{\partial}{\partial\beta}\Xi=\frac{1}{\Xi}\sum_N\sum_i\left(-E(c_N^i)+\mu N\right)e^{-\beta E(c_N^i)+\beta\mu N}\\
&=\frac{1}{\Xi}\sum_N\sum_i\left(-E(c_N^i)\right)e^{-\beta E(c_N^i)+\beta\mu N}+\frac{1}{\Xi}\sum_N\sum_i\mu N e^{-\beta E(c_N^i)+\beta\mu N}\\
&=-\left(\sum_N e^{\beta\mu N}\right)\left(\sum_i E(c_N^i)\frac{e^{-\beta E(c_N^i)}}{\Xi}\right)+\left(\sum_N\mu N\frac{e^{\beta\mu N}}{\Xi}\right)\left(\sum_i e^{-\beta E(c_N^i)}\right)\\
&=-\langle E\rangle+\mu\langle N\rangle\\
\frac{\partial}{\partial\mu}\log(\Xi)&=\frac{1}{\Xi}\sum_N\sum_i\beta N e^{-\beta E(c_N^i)+\beta\mu N}=\left(\sum_N\beta N\frac{e^{\beta\mu N}}{\Xi}\right)\left(\sum_i e^{-\beta E(c_N^i)}\right)\\
&=\beta\langle N\rangle
\end{aligned}$$

En inversant ces expressions, on voit que les variables μ et β fixent les moyennes de E et N.

$$\begin{aligned}
\langle N\rangle&=\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\log\Xi\\
\langle E\rangle&=\frac{\mu}{\beta}\frac{\partial}{\partial\mu}\log\Xi-\frac{\partial}{\partial\beta}\log\Xi
\end{aligned}$$

Dérivation alternative :

On peut se dire également que la probabilité d'avoir une certaine configuration $P[N,c_N^i]$ maximise l'entropie de Gibbs-Shannon mais avec $\langle N\rangle$ et $\langle E\rangle$ donnés.

Ainsi, l'entropie de Gibbs-Shannon s'écrit :

$$S_{\mathrm{GC}}=-k_B\sum_i p_i\log p_i \tag{6.6}$$

Et donc le Lagrangien est :

$$\mathcal{L}=-k_B\sum_i p_i\log p_i+\lambda_1\left(\sum_i p_iE_i-\bar{E}\right)+\lambda_2\left(\sum_i p_iN_i-\bar{N}\right)+\lambda_3\left(\sum_i p_i-1\right) \tag{6.7}$$

Et en dérivant ce Lagrangien par rapport à p_i, λ_1, λ_2 et λ_3, on obtient : $\frac{\mathrm{d}\mathcal{L}}{\mathrm{d}p_i} = 0$, $\frac{\mathrm{d}\mathcal{L}}{\mathrm{d}\lambda_1} = 0$, $\frac{\mathrm{d}\mathcal{L}}{\mathrm{d}\lambda_2} = 0$ et $\frac{\mathrm{d}\mathcal{L}}{\mathrm{d}\lambda_3} = 0$.
Ceci implique que :

$$p \propto e^{-\beta E + \beta \mu N} \tag{6.8}$$

où β et μ sont des combinaisons linéaires des coefficients de Lagrange λ_1, λ_2 et λ_3.

En prenant la probabilité $p[N, c_N^i]$ donnée par (6.5), on définit l'entropie dans le système grand canonique comme :

$$S_{GC} = -k_B \sum_N \sum_i \left(\frac{e^{-\beta E(c_N^i) + \beta\mu N}}{\Xi} \right) \left(-\beta E(c_N^i) + \beta \mu N - \log \Xi \right). \tag{6.9}$$

Or, la grande fonction de partition Ξ ne dépend ni des configurations c_N^i, ni de N. On peut donc la sortir des sommes :

$$\Longrightarrow \; S_{GC} = k_B \log \Xi + \frac{1}{T}\langle E \rangle - \frac{\mu}{T}\langle N \rangle \tag{6.10}$$

Definition 6.1 *(Grand potentiel I)*

$$J = -k_B T \log \Xi = -\frac{1}{\beta} \log \Xi \tag{6.11}$$

Definition 6.2 *(Grand Potentiel II)*

$$J(T, \mu, V) = \langle E \rangle - TS - \mu \langle N \rangle = F(T) - \mu \langle N \rangle \tag{6.12}$$

En calculant la variance de N, on obtient :

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = k_B T \frac{\partial \langle N \rangle}{\partial \mu} \tag{6.13}$$

i.e. la dérivée seconde de la grande fonction de partition Ξ.
Avec cette définition de la variance on peut analyser comment la variable μ modifie le système. Puisqu'on sait la variance de l'énergie E, on peut écrire:

$$\boxed{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \propto \partial_\mu^2 J} \tag{6.14}$$

C'est une relation importante dans les grands systèmes. J est extensif; il doit donc prendre une certaine forme. On ne peut pas dire que J soit proportionnel à N parce qu'il n'existe pas. Cependant J est proportionnel au V. On peut écrire :

$$\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 \propto \partial_\mu^2 J = O(V) \tag{6.15}$$

C'est une relation intuitive parce que un grand volume signifie qu'il y a plus de particules, et donc plus de fluctuations.
On peut utiliser l'équation 6.15 pour écrire la variance en matière du nombre de particules par unité de volume:

$$\langle (\frac{N}{V})^2 \rangle - (\langle \frac{N}{V} \rangle)^2 = \frac{1}{V^2} Var[N] \propto O\frac{1}{V} \tag{6.16}$$

Pour un grand système où le volume tend vers l'infini, on peut écrire:

$$\frac{N}{V} = n \to n^* \tag{6.17}$$

$$\frac{E}{V} = \!\!\rightarrow e^* \tag{6.18}$$

Dans un grand système les fluctuations convergeront vers leur limite déterministe parce que leur variante est $\frac{1}{V}$. Il en est de même pour tous les systèmes parce que lorsque V est grand, il n'y a plus de variante.
On peut appliquer cette relation au grand potentiel canonique. Comme on l'a déjà défini dans l'équation 6.7, on peut récrire la grande fonction de partition comme :

$$\Xi(\beta, \mu) = \sum e^{\beta\mu N} Z_N(\beta) = \sum e^{\beta\mu N - \beta F_{canonique}(\beta, N)} \tag{6.19}$$

Lorsque nous sommes passés du micro-canonique au canonique, nous avons dit qu'il y avait une compétition entre l'entropie, qui tendait vers les états les plus nombreux, et le thermostat, qui empêchait l'énergie de devenir trop importante, d'où le terme d'énergie négative dans l'expression (voir leçon 5) :

$$Z_{can} = \sum_E e^{\frac{1}{k_B} S_{microcan}(E) - \beta E}.$$

Nous avons une situation similaire lorsque nous passons du formalisme canonique au formalisme grand-canonique. Dans l'équation (6.19), on a un terme négatif qui vise à minimiser l'énergie libre, et un terme qui impose une dépendance aux grands N. On a donc une compétition entre le nombre de molécules dans le système et l'énergie libre du système, l'arbitre étant ici μ (et β). Si nous écrivions $F_{canonique}$ en termes d'entropie et d'énergie, nous verrions qu'il y a en fait deux compétitions. D'une part, on veut maximiser l'entropie, mais on a aussi un terme contrôlant l'énergie du système et le terme $\beta\mu N$ imposant que N soit grand. En conséquence, nous voyons qu'un équilibre est créé. L'équation (6.19) peut être considérée comme une perturbation exponentielle (la terme $e^{\beta\mu N}$) à quelque chose qui était déjà exponentiel.

Comme nous l'avons vu précédemment :

$$n = \frac{N}{V} \rightarrow n^\star \quad \text{quand} \quad V \rightarrow \infty$$

où $n^\star$ est la moyenne (une valeur déterministe). Ceci nous indique que lorsque V est grand, la fonction de partition du formalisme grand-canonique est donnée par :

$$\Xi = \sum_N e^{V[\beta\mu\frac{N}{V} - \beta\frac{F}{V}]} \xrightarrow{V\to\infty} \sim e^{V \max_n(\beta\mu n - \beta\frac{F}{V}(n))}$$

par la méthode de Laplace. Cela signifie que le grand potentiel $J = -k_B T \log \Xi$ est la transformée de Legendre de l'énergie a N fixée avec un $\beta\nu N$ devant elle. Une fois de plus, nous constatons que les différents potentiels ne sont que des transformées de Legendre les uns des autres : précédemment, nous sommes passés de l'entropie S (microcanonique) à l'énergie libre F (canonique), et maintenant nous passons de F à J (grand canonique).

Si nous voulons connaître la probabilité d'avoir un certain nombre de particules n, nous avons un principe de grandes déviations :

$$\mathcal{P}(n) \xrightarrow{LDP} \asymp e^{V[\beta\mu N - \beta\frac{F}{V}(n)]}$$

Nous voyons que le taux de grande déviation est donné par la transformée de Legendre de F/V à n fixe avec un terme avant. Ceci est important pour nous car cela permet de dériver les relations thermodynamiques de $J(\mu, T, V)$, qui a la forme :

$$J(\mu, T, V) = \text{extr}_N[F(N, T, V) - \mu N]$$

pour les raisons mentionnées dans la remarque ci-dessus. Une fois de plus, lorsque le système est grand, tout devient complètement déterministe et N sera tel que le potentiel est maximisé. Enfin, nous pouvons facilement vérifier (comme nous l'avons fait dans les leçons précédentes) que :

$$dJ = -SdT - pdV - \mu dN.$$

L'exemple suivant met en évidence l'utilité du formalisme grand canonique, et les résultats seront utiles lorsque l'on travaillera avec des gaz parfaits au cours de la série 7.

6.2 Limites thermodynamiques

À la limite thermodynamique, on s'attends à avoir les principes d'extensivités. On aura donc pour l'enthalpie libre $G(p, T, N) = Ng(p, T)$ et pour le grand potentiel $J(\mu, V, T) = Vj(\mu, T)$.
Or, par les relations de dérivations $\frac{\partial G}{\partial N} = \mu$ et $\frac{\partial J}{\partial V} = -p$ cela implique que

$$G(p, T, N) = N\mu(p, T)$$
$$J(\mu, V, T) = -Vp(\mu, T)$$

6.3 Problèmes quantiques

On considère un système de particules quantiques et un niveau d'énergie E, et on se demande combien de particules en moyenne $\langle N \rangle$ vont occuper ce niveau d'énergie. Ici E est fixé mais pas N et il est donc pertinent de traiter ce problème dans l'ensemble Grand-canonique.

Pour écrire la fonction de partition du système, il est nécessaire de distinguer entre les bosons et les fermions.

6.3.1 Système de bosons

Dans un tel système on peut envisager d'avoir une infinité de bosons sur un même niveau d'énergie, la fonction de partition grand-canonique s'écrit donc:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_{\Omega} e^{-\beta EN + \beta\mu N} \tag{6.20}$$
$$= \sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta(\mu - E)N} \tag{6.21}$$
$$= \frac{1}{1 - e^{\beta(\mu - E)}} \tag{6.22}$$

Où l'on a remarqué qu'il n'y a qu'une seule configuration d'énergie puisqu'un seul niveau d'énergie et des bosons qui sont indiscernables, et que l'énergie de cette configuration est NE. On a alors naturellement:

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{\infty} Ne^{\beta(\mu - E)N} = \frac{\sum_{N=0}^{\infty} Ne^{\beta(\mu - E)N}}{\sum_{N=0}^{\infty} e^{\beta(\mu - E)N}} \tag{6.23}$$
$$= \frac{\partial \log(\Xi)}{\partial(\beta(\mu - E))} \tag{6.24}$$
$$= \frac{e^{\beta(\mu - E)}}{1 - e^{\beta(\mu - E)}} \tag{6.25}$$
$$= \frac{1}{e^{\beta(E - \mu)} - 1} \tag{6.26}$$

Si l'on généralise maintenant ce résultat à un système de bosons à plusieurs niveaux d'énergie E_i, alors on note Ξ_i la fonction de partition du sous-système de N_i bosons d'énergie E_i, et on peut alors simplement écrire:

$$\boxed{\langle N_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(\mu - E_i)} - 1}} \tag{6.27}$$

C'est la **distribution de Bose-Einstein**.

6.3.2 système de fermions

Pour un système de Fermions le principe est le même mais il faut prendre en compte le principe d'exclusion de Pauli, selon lequel deux fermions identiques par ailleurs ne peuvent occuper le même niveau d'énergie. Il ne peut donc y avoir au maximum qu'un fermion dans le niveau d'énergie E La fonction de partition grand-canonique s'écrit donc:

$$\Xi = \sum_{N=0}^{1} e^{\beta(\mu-E)N} \tag{6.28}$$

$$= 1 + e^{\beta(\mu-E)} \tag{6.29}$$

Et on a alors:

$$\langle N \rangle = \frac{1}{\Xi} \sum_{N=0}^{1} N e^{\beta(\mu-E)N} \tag{6.30}$$

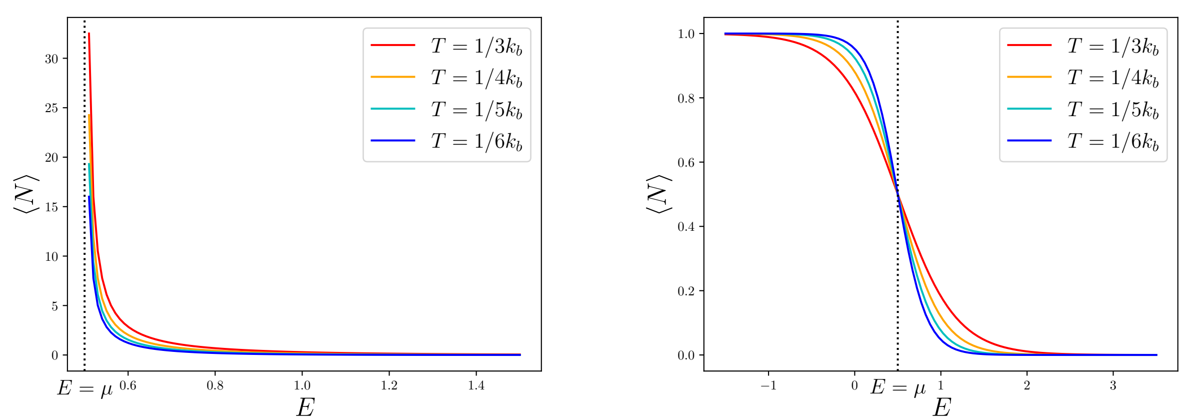
$$= \frac{e^{\beta(\mu-E)}}{1+e^{\beta(\mu-E)}} \tag{6.31}$$

$$= \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)}+1} \tag{6.32}$$

Et de même pour un système de fermions identiques avec plusieurs sous-systèmes de N_i fermions d'énergie E_i:

$$\boxed{\langle N_i \rangle = \frac{1}{e^{\beta(E_i-\mu)}+1}} \tag{6.33}$$

C'est la **distribution de Fermi-Dirac**. Il se trouve que ces deux distributions sont d'une importance fondamentale en physique du solide, notamment dans la description des phénomènes de conduction et de supraconductivité.



(a) (b)

Figure 6.2: 6.2a: Distribution de Bose-Einstein, 6.2b: Distribution de Fermi-Dirac

6.4 Formalisme PT

L'ensemble PT est un ensemble à N, T et la pression P fixés tandis que E et V sont des variables aléatoires. Considérons une nouvelle fois une grande boite dans un système isolé avec donc N, V et E fixés. A l'intérieur se trouve une petite boite capable d'échanger de l'énergie mais pas des particules. Elle est composée d'une paroi mobile pouvant faire varier son volume. On peut alors se demander quelle est la probabilité que notre système ait une énergie $\mathcal{E}$ et un volume v:

$$\begin{aligned}
P(\mathcal{E}, v) &\propto \Omega_{PB}(\mathcal{E}, v)\Omega_{\perp}(E-\mathcal{E}, V-v) && (6.34)\\
&\propto \Omega_{PB}(\mathcal{E}, v)e^{\frac{1}{k_B}S_{\perp}(E-\mathcal{E},V-v)} && (6.35)\\
&\propto \Omega_{PB}(\mathcal{E}, v)e^{-\frac{\mathcal{E}}{k_B T}-\frac{v}{k_B}\frac{\partial S}{\partial V}} && (6.36)\\
&\propto \Omega_{PB}(\mathcal{E}, v)e^{-\frac{\mathcal{E}}{k_B T}-\frac{v}{k_B}\frac{P}{T}} && (6.37)\\
&\propto \Omega_{PB}(\mathcal{E}, v)e^{-\beta\mathcal{E}-\beta P v} && (6.38)\\
& && (6.39)
\end{aligned}$$

où en (6.36) on a utilisé un développement de Taylor autour de $(\mathcal{E}, v)$ le tout en négligeant les dérivées secondes. Pour le (6.37) on a noté que $\frac{\partial S}{\partial V} = \frac{P}{T}$. Ainsi, la probabilité d'une certaine configuration et d'un certain volume est :

$$P(\text{config}, V) = \frac{1}{\tilde{Z}(\beta, P)} e^{-\beta\mathcal{E}(\text{config})-\beta P V} dV \tag{6.40}$$

Ici, $\tilde{Z}$ vaut:

$$\begin{aligned}
\tilde{Z} &= \int_{V_{min}}^{V_{max}} dV \sum_{\substack{\text{conf}\\ V \text{ fixé}}} e^{-\beta E(\text{conf})}e^{-\beta p V}\\
&= \int_{V_{min}}^{V_{max}} dV e^{-\beta p V} Z_N^{\text{can}}(V, \beta),
\end{aligned} \tag{6.41}$$

où Z_N^{can} est la fonction de partition canonique pour un système à N particules.
On peut alors définir le potentiel suivant

Definition 6.3 *(Enthalpie libre)*

$$G = -k_B T \log \tilde{Z}(\beta, p, N), \tag{6.42}$$

que l'on nomme **enthalpie libre** ou énergie libre de Gibbs selon les conventions (F est l'énergie libre de Helmholtz).

Voyons voir les dérivées de $\log \tilde{Z}$:

$$\begin{aligned}
-\frac{\partial}{\partial\beta}\log\tilde{Z} &= -\frac{\partial_\beta \tilde{Z}}{\tilde{Z}}\\
&= -\frac{1}{\tilde{Z}}\int_{V_{min}}^{V_{max}} dV \sum_{\substack{\text{conf}\\ V \text{ fixé}}} \frac{\partial}{\partial\beta}\left(e^{-\beta E(\text{conf})}e^{-\beta p V}\right)\\
&= -\frac{1}{\tilde{Z}}\int_{V_{min}}^{V_{max}} dV \sum_{\substack{\text{conf}\\ V \text{ fixé}}} \left(-E(\text{conf}) - pV\right) e^{-\beta E(\text{conf})}e^{-\beta p V}\\
&= \langle E\rangle + p\langle V\rangle
\end{aligned} \tag{6.43}$$

$$
\begin{aligned}
-\frac{1}{\beta}\frac{\partial}{\partial p}\log \tilde{Z} &= -\frac{1}{\beta}\frac{\partial_\beta \tilde{Z}}{\tilde{Z}} \\
&= -\frac{1}{\beta}\frac{1}{\tilde{Z}}\int_{V_{min}}^{V_{max}} dV \sum_{\substack{\text{conf} \\ V \text{ fixé}}} \frac{\partial}{\partial p}\left(e^{-\beta E(\text{conf})} e^{-\beta p V}\right) \\
&= -\frac{1}{\beta}\frac{1}{\tilde{Z}}\int_{V_{min}}^{V_{max}} dV \sum_{\substack{\text{conf} \\ V \text{ fixé}}} (-\beta V)\, e^{-\beta E(\text{conf})} e^{-\beta p V} \\
&= \langle V \rangle
\end{aligned} \tag{6.44}
$$

La moyenne du volume V est donc implicitement fixée par la constante p.
On rappelle que $F = -(\log Z_N^{\text{can}})/\beta$ et on peut alors écrire $\tilde{Z}$ comme suit:

$$
\tilde{Z} = \int_{V_{min}}^{V_{max}} dV e^{-\beta p V} e^{-\beta F(V,\beta,N)}. \tag{6.45}
$$

Supposons que l'énergie libre extensive, c'est-à-dire $F(V,\beta,N) = Nf(\beta,v)$, on a alors:

$$
\tilde{Z} \propto \int dv\, e^{-\beta N(pv + f(\beta,v))} \propto e^{-\beta N \min[pv+f(\beta,v)]}. \tag{6.46}
$$

En appliquant $k_B T \log$ à cette relation, on reconnaît que l'enthalpie libre est la transformée de Legendre de l'énergie libre par rapport au volume.

Dernières Remarques:

R À la limite thermodynamique où N est très grand, on s'attend à ce que G ait un comportement extensif:

$$
G(N,p,T) \approx N g(p,T). \tag{6.47}
$$

Sachant que $\partial_N G = \mu$, on obtient la relation:

$$
G(N,p,T) \approx N\mu(p,T). \tag{6.48}
$$

De manière équivalente, dans le formalisme grand-canonique, pour un très grand volume V nous avons que $J(\mu,V,T) = Vj(\mu,T)$. Hors $\partial_V J = -p$, et donc:

$$
J(\mu,V,T) = -Vp(\mu,T). \tag{6.49}
$$

6.5 Résumé

Ensemble	Micro-canonique	Canonique	Grand canonique	P.T.
Paramètres fixés	(E, V, N)	(T, V, N)	(T, V, μ)	(T, p, N)
Fonction fondamentale	# d'états $\Omega(E, V, N)$ $\to$ Entropie $S(E, V, N) = k_B \log(\Omega(E, V, N))$	fct de partition $Z(\beta, V, N) = \sum_i \exp(-\beta E_i)$ $\to$ Énergie libre $F(\beta, V, N) = -\frac{1}{\beta} \log(Z(\beta, V, N))$	Grande fct de partition $\Xi(\beta, V, \mu) = \sum_{N=0}^{\infty} \sum_i \exp(-\beta E_i + \mu\beta N) = \sum_{N=0}^{\infty} \exp(\mu\beta N) Z(\beta, V, N)$ $\to$ Grand potentiel $J(\beta, V, N) = -\frac{1}{\beta} \log(\Xi(\beta, V, N))$	$\tilde{Z}(\beta, p, N) = Z_{pT}(\beta, p, N) = \int dV \sum_i \exp(-\beta E_i - \beta p V) = \int dV \exp(-\beta p V) Z(\beta, V, N)$ $\to$ Enthalpie libre $G(\beta, p, N) = -\frac{1}{\beta}(\log \tilde{Z}(\beta, p, N))$
Probabilité d'un état	$p_i = \begin{cases} \frac{1}{\Omega(E,V,N)} & i \text{ autorisé} \\ 0 & \text{sinon} \end{cases}$	$P(E) = \frac{1}{Z} e^{-\beta E}$	$p(E, N) = \frac{1}{\Xi} e^{-\beta(E - \mu N)}$	$P(E, V) = \frac{1}{Z_{TP}} e^{-\beta(E + pV)} dV$
Relation importante	$dS = \frac{1}{T} dE + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN$	$dF = -SdT - pdV + \mu dN$, $F(T) = \langle E \rangle - TS(T)$	$dJ = -SdT - pdV - N d\mu$, $J(T, \mu) = \langle E \rangle - TS - \mu \langle N \rangle = F - \mu \langle N \rangle$	$dG = -SdT + V dp + \mu dN$, $G = \langle E \rangle - TS + p\langle V \rangle = F + p\langle V \rangle$
Dérivée importante		$\langle E \rangle = -\partial_\beta \log(Z)$	$\langle N \rangle = k_B T \partial_\mu \log(\Xi)$, $\langle E \rangle - \mu \langle N \rangle = -\partial_\beta \log(\Xi)$	$\langle V \rangle = -k_B T \partial_p \log(Z_{TP})$, $\langle E \rangle + p\langle V \rangle = -\partial_\beta \log(Z_{TP})$
Remarque			$J = -V p(T, \mu)$	$G = N \mu(T, p)$
	$S_{Gibbs}(\{p\}) = -k_B \sum_i p_i \log(p_i)$	Particules quantiques : $\langle n \rangle = \frac{1}{e^{\beta(E-\mu)} \pm 1}$ (+ pour les fermions , − pour les bosons)		

Table 6.1: Résumé du formalisme de la physique statistique.