Le principe variationnel

1. $\rho = (\rho_1, \dots, \rho_n)$ avec $\rho_i \geq 0$,

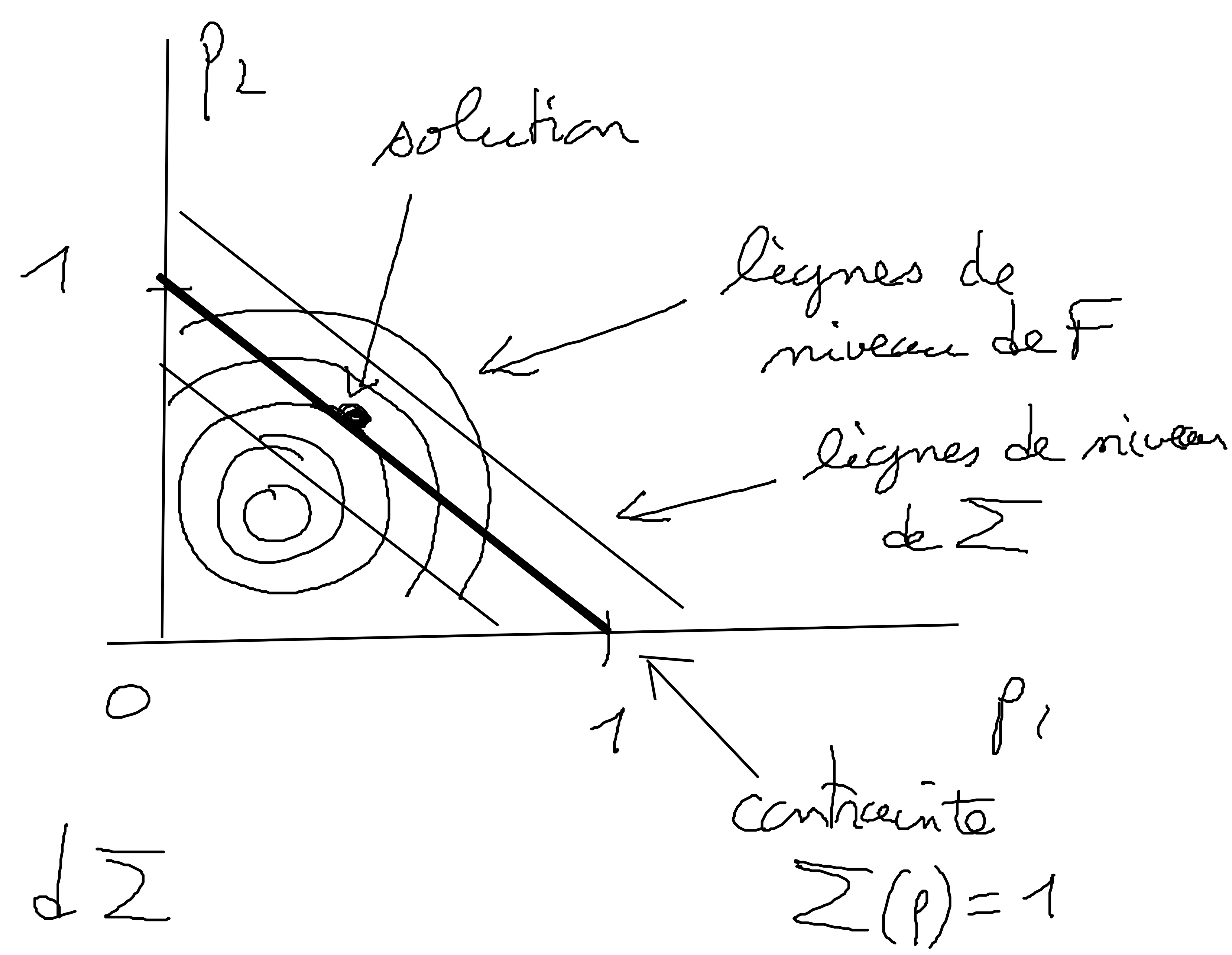
$$\Sigma(\rho) = \sum_i \rho_i = 1 \quad : \text{contrainte}$$

$$\langle E \rangle_\rho := \sum_i \varepsilon_i \rho_i \quad : \text{énergie moyenne}$$

$$S(\rho) = -\sum_i \rho_i \ln \rho_i \quad : \text{entropie}$$

$$F(\rho) := \langle E \rangle_\rho - S(\rho) \quad : \text{énergie libre}$$

<u>schéma si $n=2$</u> :



Pour trouver un point critique de F sous la contrainte $\Sigma(\rho) = 1$,

on écrit que $dF = \lambda \, d\Sigma$

avec $\lambda \in \mathbb{R}$ appelé <u>multiplicateur de Lagrange</u>

En effet sur le schéma, on observe que dF, $d\Sigma$ sont colinéaires à la solution.

or $dF = d\langle E\rangle - dS$

$$= \left(\sum_i \varepsilon_i + \sum_i \ln p_i + \frac{p_i}{p_i}\right) dp_i$$

$$d\Sigma = \sum_i dp_i$$

donc $dF = \lambda\, d\Sigma$, $\lambda \in \mathbb{R}$

$\Longleftrightarrow \exists \lambda$, tq $\varepsilon_i + \ln p_i + 1 = \lambda$, $\forall i$

$\Longleftrightarrow \ln p_i = \lambda - 1 - \varepsilon_i$

$\Longleftrightarrow \exists \lambda$ tq $p_i = \frac{1}{Z} e^{-\varepsilon_i}$

avec $Z = e^{1-\lambda}$ donné par la contrainte

$\Sigma(p) = 1 \Longleftrightarrow Z = \sum_i e^{-\varepsilon_i}$.

On doit vérifier que ce point critique est bien un minimum de F.

On a $\frac{\partial F}{\partial p_i} = \varepsilon_i + \ln p_i + 1$: d'après dF ci-dessus

donc $\frac{\partial^2 F}{\partial p_j \partial p_i} =$