Le principe variationnel

(1) $\rho = (p_1, \dots, p_n)$ avec $p_i \geq 0$,

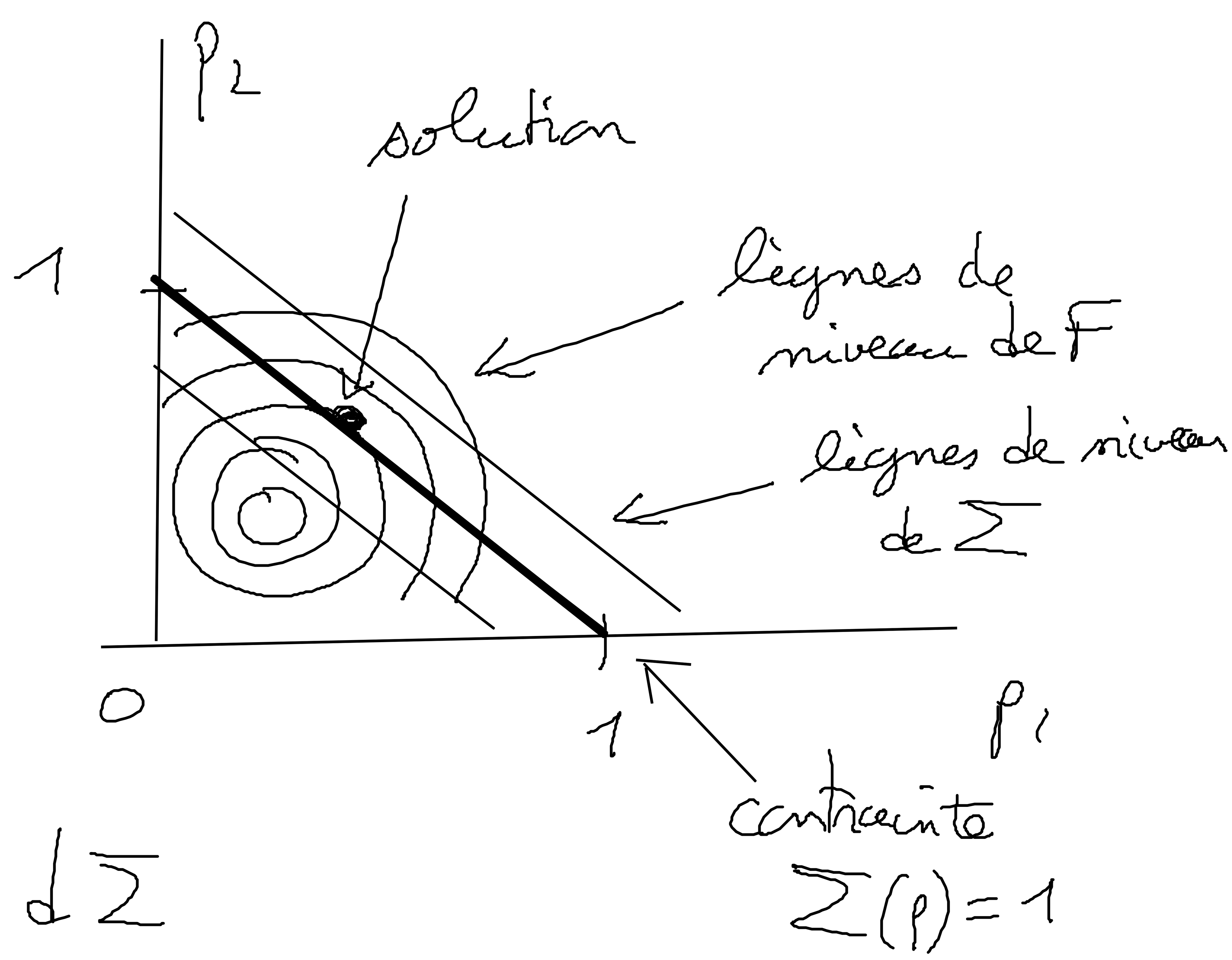
$$\Sigma(\rho) = \sum_i p_i = 1 \quad \text{: contrainte}$$

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

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

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

<u>schéma si $n=2$</u> :



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

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

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

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

$$d\Sigma = \sum_i dp_i$$

: combinaisons linéaires de différentielles $(dp_i)_i$ de base

donc $dF = \lambda \, d\Sigma$, $\lambda \in \mathbb{R}$ (: égalité de deux vecteurs)

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

(car si deux vecteurs sont égaux $\iff$ composantes égales)

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

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

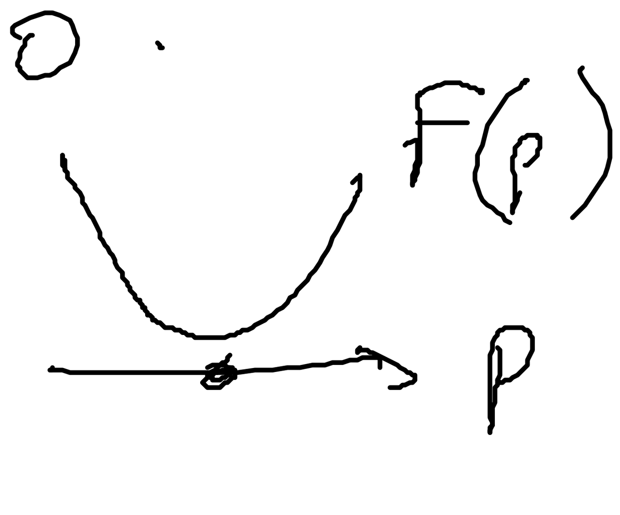
avec $Z = e^{1-\lambda}$ donné par la contrainte

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

On doit vérifier que ce point critique est bien un <u>minimum</u> de F.

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

donc $\frac{\partial^2 F}{\partial p_j \partial p_i} = \frac{1}{p_i} \cdot \delta_{i=j}$: matrice > 0.



- Pour cette solution $p_i = \frac{1}{Z} e^{-\varepsilon_i}$,

on calcule la valeur de F :

$$F(p) = \sum_i \varepsilon_i p_i + p_i \ln p_i$$

$$= \frac{1}{Z} \left(\sum_i \cancel{\varepsilon_i} e^{-\varepsilon_i} + e^{-\varepsilon_i} \left(-\ln Z - \cancel{\varepsilon_i} \right) \right)$$

$$= -\ln(Z) \frac{\overbrace{\left(\sum_i e^{-\varepsilon_i} \right)}^{Z}}{Z} = -\ln Z.$$

(2) $$F_T(p) = \sum_i p_i E_i + Tk\, p_i \ln p_i$$

$$= kT \left(\sum_i p_i \left(\frac{E_i}{kT} \right) + p_i \ln p_i \right)$$

on se ramène au problème précédent en posant $\varepsilon_i = \frac{E_i}{kT}$.

La mesure d'équilibre est donc

$$p_i = \frac{1}{Z} e^{-\varepsilon_i} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_i}{kT}}$$

De même :

- $$G(p) = \sum_i p_i E_i + P\, p_i V_i + Tk\, p_i \ln p_i$$

$$= kT \left(\sum_i p_i \underbrace{\left(\frac{E_i + pV_i}{kT} \right)}_{\varepsilon_i} + p_i \ln p_i \right)$$

donc

$$p_i = \frac{1}{Z} e^{-\varepsilon_i} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_i + pV_i}{kT}}$$

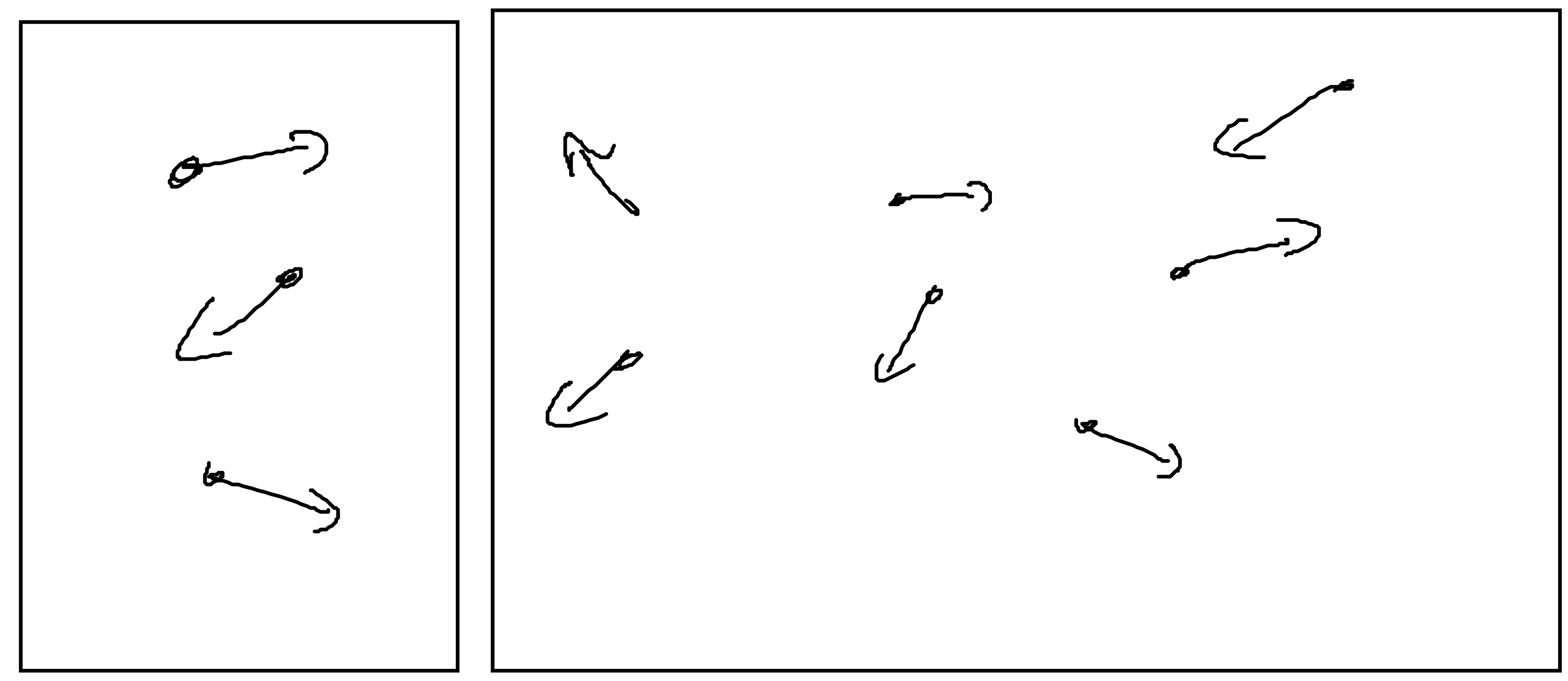
- $$J(p) = \sum_i p_i E_i - \mu\, p_i N_i + Tk\, p_i \ln p_i$$

$$= kT \left(\sum_i p_i \underbrace{\left(\frac{E_i - \mu N_i}{kT} \right)}_{\varepsilon_i} + p_i \ln p_i \right)$$

donc

$$p_i = \frac{1}{Z} e^{-\varepsilon_i} = \frac{1}{Z} e^{-\frac{E_i - \mu N_i}{kT}}$$

③



$\mathcal{S} \longleftrightarrow$ réservoir $\mathcal{S}_{ext}$

système échange d'énergie T

soit E : énergie du système $\mathcal{S}$

$S(E)$: entropie du système $\mathcal{S}$

E_{ext} : énergie du système $\mathcal{S}_{ext}$

$S_{ext}(E_{ext})$: entropie " "

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S_{ext}}{\partial E_{ext}}$$; température fixe du système ext.

Conservation de l'énergie : $E_{tot} = E + E_{ext}$ fixée

Entropie totale $S_{tot} = S + S_{ext}$

Ainsi
$$S_{tot}(E) = S(E) + S_{ext}(E_{ext}) = S(E) + S_{ext}(E_{tot} - E)$$
$$\underset{\text{Taylor}}{=} S(E) + S_{ext}(E_{tot}) - E\left(\frac{dS_{ext}}{dE_{ext}}\right)$$
$$= S(E) + S_{ext}(E_{tot}) - E\frac{1}{T}$$
$$= S_{ext}(E_{tot}) - \frac{1}{T}\left(E - TS(E)\right)$$
$$= S_{ext}(E_{tot}) - \frac{1}{T}F(E)$$

donc $S_{tot}(E)$ maxi $\iff$ $F(E)$ minimal.

et au minimum, appelé état d'équilibre de Boltzmann-Gibbs, la distribution de probabilité du système S est d'après (2) :

$$p_i = \frac{1}{Z} e^{-E_i/kT}$$

pour chaque "microétat" i.