Ensembles généralisés

Harold Erbin

25 février 2011

Table des matières

Version : 25 février 2011
Site : http://harold.e.free.fr/

1 Introduction

Ce texte vise à déterminer les caractéristiques générales d'un ensemble statistique, en déterminant le potentiel associé, les valeurs moyennes des grandeurs échangées avec le réservoir, son entropie...

Parmi les grandeurs primitives, Y^β désignent celles qui sont fixées et X^α celles qui sont échangées avec un réservoir.

2 Calcul des probabilités et multiplicateurs de Lagrange

On cherche à maximiser l'entropie

$$S = -\sum_k P_k \ln P_k \tag{1}$$

sous les contraintes

$$\sum_k P_k X_k^\alpha = \langle X^\alpha \rangle \tag{2}$$

et en prenant en compte le fait que les probabilités sont normalisées :

$$\sum_k P_k = 1 \tag{3}$$

On introduit un multiplicateur de Lagrange λ^α pour chaque contrainte. Il faut donc chercher l'extremum de la fonction

$$f = -\sum_k P_k \ln P_k - \lambda^0 \left(\sum_k P_k - 1 \right) - \sum_\alpha \lambda^\alpha \left(\sum_k P_k X_k^\alpha - \langle X^\alpha \rangle \right) \tag{4}$$

On a

$$\frac{\partial f}{\partial P_k} = \ln P_k + 1 + \lambda^0 + \sum_\alpha \lambda^\alpha X_k^\alpha = 0$$

d'où

$$P_k = \frac{1}{Z} \exp \left(-\sum_\alpha \lambda^\alpha X_k^\alpha \right) \tag{5}$$

où Z est la fonction de partition.

La condition de normalisation (3) donne :

$$Z = \sum_k \exp \left(-\sum_\alpha \lambda^\alpha X_k^\alpha \right) \tag{6}$$

On a les relations

$$\lambda^\alpha = \frac{\partial S}{\partial X^\alpha} = \frac{\Lambda^\alpha}{T} \tag{7}$$

car

$$\frac{\partial S}{\partial X^\alpha} = \frac{\partial S}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial X^\alpha} = \frac{1}{T} \frac{\partial E}{\partial X^\alpha}$$

comme

$$\frac{\partial S}{\partial E} = \frac{1}{T} \tag{8}$$

et en posant

$$\Lambda^\alpha = \frac{\partial E}{\partial X^\alpha} \tag{9}$$

3 Valeurs moyennes

La valeur moyenne de la grandeur X^α est donnée par

$$\begin{aligned}
\langle X^\alpha \rangle &= \sum_k P_k X_k^\alpha \\
&= \frac{1}{Z} \sum_k X_k^\alpha \exp\left(-\sum_\alpha \lambda^\alpha X_k^\alpha\right) \\
&= -\frac{1}{Z} \frac{\partial}{\partial \lambda^\alpha} \sum_k \exp\left(-\sum_\alpha \lambda^\alpha X_k^\alpha\right) \\
&= -\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \lambda^\alpha} = -\frac{1}{Z} \frac{\partial \Lambda^\alpha}{\partial \lambda^\alpha} \frac{\partial Z}{\partial \Lambda^\alpha} \\
&= -\frac{T}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \Lambda^\alpha}
\end{aligned}$$

d'où

$$\langle X^\alpha \rangle = -\frac{\partial \ln Z}{\partial \lambda^\alpha} = -\frac{\partial (T \ln Z)}{\partial \Lambda^\alpha} \tag{10}$$

4 Calcul de l'entropie et potentiel généralisé

Le calcul de l'entropie donne

$$\begin{aligned}
S &= -\sum_k P_k \ln P_k \\
&= -\sum_k \frac{1}{Z} \exp\left(-\sum_\alpha \lambda^\alpha X_k^\alpha\right) \ln\left[\frac{1}{Z} \exp\left(-\sum_\alpha \lambda^\alpha X_k^\alpha\right)\right] \\
&= -\frac{1}{Z} \sum_k \exp\left(-\sum_\alpha \lambda^\alpha X_k^\alpha\right) \left(-\ln Z - \sum_\alpha \lambda^\alpha X_k^\alpha\right) \\
&= -\ln Z \underbrace{\sum_k \frac{1}{Z} \exp\left(-\sum_\alpha \lambda^\alpha X_k^\alpha\right)}_{=1} + \sum_\alpha \lambda^\alpha \underbrace{\sum_k X_k^\alpha \frac{1}{Z} \exp\left(-\sum_\beta \lambda^\beta X_k^\beta\right)}_{=\langle X^\alpha \rangle}
\end{aligned}$$

d'où

$$S = \ln Z + \sum_\alpha \lambda^\alpha \langle X^\alpha \rangle \tag{11}$$

ou encore, en utilisant la relation (7)

$$\ln Z = S - \frac{1}{T} \sum_\alpha \Lambda^\alpha \langle X^\alpha \rangle$$

et on obtient

$$\Phi = \sum_\alpha \Lambda^\alpha \langle X^\alpha \rangle - TS \tag{12}$$

en notant le potentiel généralisé

$$\Phi = -T \ln Z \tag{13}$$

que l'on peut récrire

$$\Phi = \sum_{\alpha} T\lambda^{\alpha} \langle X^{\alpha} \rangle - TS \tag{14}$$

On en déduit la relation

$$Z = \exp\left(-\frac{\Phi}{T}\right) \tag{15}$$

ce qui permet d'écrire la probabilité (5)

$$P_k = \exp\left[\frac{1}{T}\left(\Phi - \sum_{\alpha} \Lambda^{\alpha} X_k^{\alpha}\right)\right] \tag{16}$$

Les valeurs moyennes (10) deviennent

$$\langle X^{\alpha} \rangle = \frac{\partial}{\partial \lambda^{\alpha}}\left(\frac{\Phi}{T}\right) = \frac{\partial \Phi}{\partial \Lambda^{\alpha}} \tag{17}$$

Cherchons enfin la différentielle de Φ (par une transformée de Legendre) ce qui permettra d'obtenir les expressions de l'entropie et des dernières variables en fonction de Φ :

$$\begin{aligned}
\mathrm{d}\Phi &= \mathrm{d}\left(\sum_{\alpha} T\lambda^{\alpha} \langle X^{\alpha} \rangle - TS\right) \\
&= -S\mathrm{d}T - T\mathrm{d}S + \sum_{\alpha}\left(X^{\alpha}\mathrm{d}\lambda^{\alpha} + X^{\alpha}\lambda^{\alpha}\mathrm{d}T + \lambda^{\alpha}T\mathrm{d}X^{\alpha}\right) \\
&= -S\mathrm{d}T - T\left(\sum_{\alpha}\frac{\partial S}{\partial X^{\alpha}}\mathrm{d}X^{\alpha} + \sum_{\beta}\frac{\partial S}{\partial Y^{\beta}}\mathrm{d}Y^{\beta}\right) + \sum_{\alpha}\left(X^{\alpha}\mathrm{d}\lambda^{\alpha} + X^{\alpha}\lambda^{\alpha}\mathrm{d}T + \frac{\partial S}{\partial X^{\alpha}}T\mathrm{d}X^{\alpha}\right) \\
&= -S\mathrm{d}T - \sum_{\beta}\frac{\partial E}{\partial Y^{\beta}}\mathrm{d}Y^{\beta} + \sum_{\alpha} X^{\alpha}\left(T\frac{\mathrm{d}\lambda^{\alpha}}{\mathrm{d}T} + \lambda^{\alpha}\right)\mathrm{d}T \\
&= -S\mathrm{d}T - \sum_{\beta}\frac{\partial E}{\partial Y^{\beta}}\mathrm{d}Y^{\beta} + \sum_{\alpha} X^{\alpha}\left(T\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}T}\left(\frac{\Lambda^{\alpha}}{T}\right) + \lambda^{\alpha}\right)\mathrm{d}T \\
&= -S\mathrm{d}T - \sum_{\beta}\frac{\partial E}{\partial Y^{\beta}}\mathrm{d}Y^{\beta} + \sum_{\alpha} X^{\alpha}\left(-\frac{\Lambda^{\alpha}}{T} + \frac{\mathrm{d}\Lambda^{\alpha}}{\mathrm{d}T} + \lambda^{\alpha}\right)\mathrm{d}T \\
&= -S\mathrm{d}T - \sum_{\beta}\frac{\partial E}{\partial Y^{\beta}}\mathrm{d}Y^{\beta} + \sum_{\alpha} X^{\alpha}\frac{\mathrm{d}\Lambda^{\alpha}}{\mathrm{d}T}\,\mathrm{d}T
\end{aligned}$$

pour trouver finalement

$$\mathrm{d}\Phi = -\sum_{\beta}\frac{\partial E}{\partial Y^{\beta}}\mathrm{d}Y^{\beta} - S\mathrm{d}T + \sum_{\alpha} X^{\alpha}\mathrm{d}\Lambda^{\alpha} \tag{18}$$

On obtient donc les relations

$$\frac{\partial \Phi}{\partial X^{\beta}} = -\frac{\partial E}{\partial X^{\beta}} \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial (T\lambda^{\alpha})} = \langle X^{\alpha} \rangle \qquad \frac{\partial \Phi}{\partial T} = -S \tag{19}$$

5 Fluctuations

Calculons $\left\langle (X^\alpha)^2 \right\rangle$:

$$\begin{aligned}
\left\langle (X^\alpha)^2 \right\rangle &= \sum_k (X_k^\alpha)^2 P_k \\
&= \frac{1}{Z} \frac{\partial^2}{\partial(\lambda^\alpha)^2} \sum_k \exp\left(-\sum_\alpha \lambda^\alpha X_k^\alpha \right) = \frac{1}{Z} \frac{\partial^2 Z}{\partial(\lambda^\alpha)^2} \\
&= \frac{\partial}{\partial \lambda^\alpha} \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \lambda^\alpha} \right) - \frac{\partial Z}{\partial \lambda^\alpha} \frac{\partial}{\partial \lambda^\alpha} \frac{1}{Z} \\
&= \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial(\lambda^\alpha)^2} + \left(\frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \lambda^\alpha} \right)^2
\end{aligned}$$

et on en déduit plusieurs relations pour calculer l'écart quadratique moyen, en utilisant les relations (7) et (17) :

$$(\Delta X^\alpha)^2 = \left\langle (X^\alpha)^2 \right\rangle - \langle X^\alpha \rangle^2 = \frac{\partial^2 \ln Z}{\partial(\lambda^\alpha)^2} = T \frac{\partial^2 \Phi}{\partial(\Lambda^\alpha)^2} = \frac{1}{T^2} \frac{\partial \langle X^\alpha \rangle}{\partial \Lambda^\alpha} \tag{20}$$

On a donc $\Delta X^\alpha = O(\sqrt{\langle X^\alpha \rangle})$ ce qui nous donne pour les fluctuations :

$$\frac{\Delta X^\alpha}{\langle X^\alpha \rangle} = \frac{1}{\sqrt{\langle X^\alpha \rangle}} \tag{21}$$