et que tous les niveaux d'énergie r aient la même valeur de l'énergie à V et N fixes, nous obtiendrons l'ensemble microcanonique. Par contre, si nous exigeons que seule la valeur moyenne de l'énergie soit fixe, alors nous obtiendrons l'ensemble canonique.

En termes mathématiques, le problème est celui de maximiser la fonction

$$\ln\Gamma\left(n_1,n_2,\ldots\right)=\ln N!-\sum_r \ln n_r! \tag{6.82}$$

en respectant différentes contraintes. Cette fonction ressemble à l'entropie, mais cette fois-ci n_r ne spécifie pas l'état macroscopique d'un seul système mais plutôt le nombre de systèmes macroscopiques dont l'état microscopique est r.

Pour formuler le problème d'extrémisation directement en fonction des P_r, nous utilisons d'abord la formule de Stirling ainsi que la condition de normalisation Éq.(6.81) pour écrire

$$\begin{aligned}
\ln\Gamma\left(n_1,n_2,\ldots\right) &\simeq N\ln N-\sum_r n_r\ln n_r && (6.83)\\
&\simeq N\left(\ln N-\sum_r P_r\ln n_r\right) && (6.84)\\
&= N\left(\ln N\left(\sum_r P_r\right)-\sum_r P_r\ln n_r\right) && (6.85)\\
\ln\Gamma\left(P_1,P_2,\ldots\right) &= -N\sum_r P_r\ln P_r && (6.86)
\end{aligned}$$

Ce problème de maximiser une fonction de plusieurs variables tout en respectant certaines contraintes se fait à l'aide de la méthode dite des multiplicateurs de Lagrange. Nous faisons donc une pause pour expliquer cette approche.

Remark 130 *Multiplicateurs de Lagrange. Supposons que nous voulons trouver un extremum de la fonction de n variables*

$$f\left(x_1,x_2,\cdots x_n\right) \tag{6.87}$$

Si les n variables sont indépendantes, il suffit de résoudre simultanément les n équations

$$\frac{\partial f}{\partial x_i}=0 \tag{6.88}$$

pour trouver les n valeurs de x_i correspondant à chacun des maximums. Le problème devient cependant beaucoup plus compliqué si les n variables ne sont plus indépendantes à cause d'une ou plusieurs contraintes. De façon tout à fait générale, on peut écrire une contrainte sous la forme

$$g\left(x_1,x_2,\cdots x_n\right)=0 \tag{6.89}$$

En principe, il faudrait résoudre cette dernière équation pour exprimer une des variables en fonction des $n-1$ autres et ensuite substituer dans l'expression pour f avant de poser égales à zéro les dérivées partielles en fonction des $n-1$ variables restantes. La façon la plus simple de procéder est d'utiliser la méthode dite des multiplicateurs de Lagrange dont la dérivation standard sera exposée plus loin ci-dessous. Présentons d'abord une dérivation moins élégante mais qui exprime mieux l'origine de la méthode. Supposons que nous ayons fait l'exercice d'exprimer x_n comme fonction des $n-1$ autres variables. L'extremum se trouve en résolvant simultanément les $n-1$ équations suivantes

$$\frac{\partial f}{\partial x_i}+\frac{\partial f}{\partial x_n}\left(\frac{\partial x_n}{\partial x_i}\right)_{\cancel{x_i},\cancel{x_n},g}=0 \tag{6.90}$$

où l'indice $\cancel{x}_i, \cancel{x}_n, g$ *signifie que* g *et toutes les variables autres que* x_n *et* x_i *sont gardées constantes. Dans les dérivées partielles de* f *par rapport aux* x_i *on suppose que toutes les autres variables* $x_{\neq i}$ *sont gardées constantes. Pour évaluer* $(\partial x_n/\partial x_i)_{\cancel{x}_i,\cancel{x}_n,g}$ *on note que*

$$dg = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right) dx_i = 0 \tag{6.91}$$

La différentielle dg *est mise égale à zéro car* g *ne doit pas varier dans le processus de minimisation. Cette équation nous permet d'évaluer* $(\partial x_n/\partial x_i)_{\cancel{x}_i,\cancel{x}_n,g}$ *car il suffit, dans la dernière équation, de garder toutes les variables constantes sauf* x_n *et* x_i

$$\left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right) + \left(\frac{\partial g}{\partial x_n}\right)\left(\frac{\partial x_n}{\partial x_i}\right)_{\cancel{x}_i,\cancel{x}_n,g} = 0 \tag{6.92}$$

De ceci on obtient

$$\left(\frac{\partial x_n}{\partial x_i}\right)_{\cancel{x}_i,\cancel{x}_n,g} = -\left(\frac{\partial g}{\partial x_n}\right)^{-1}\left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right) \tag{6.93}$$

Substituant ce résultat dans les $n-1$ *équations Éq.(6.90) permet de réécrire nos* $n-1$ *équations sous la forme*

$$\frac{\partial f}{\partial x_i} - \frac{\partial f}{\partial x_n}\left(\frac{\partial g}{\partial x_n}\right)^{-1}\left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right) = 0 \tag{6.94}$$

Il est plus élégant et plus simple à la fois de définir un multiplicateur de Lagrange λ

$$\lambda = -\frac{\partial f}{\partial x_n}\left(\frac{\partial g}{\partial x_n}\right)^{-1} \tag{6.95}$$

Utilisant cette définition, nos $n-1$ *équations de minimisation deviennent*

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial x_i} + \lambda\left(\frac{\partial g}{\partial x_i}\right) = 0} \tag{6.96}$$

Notant que la définition que nous avons faite de λ *s'écrit aussi sous la forme*

$$\boxed{\frac{\partial f}{\partial x_n} + \lambda\left(\frac{\partial g}{\partial x_n}\right) = 0} \tag{6.97}$$

nous remarquons que nous avons maintenant au total n *équations analogues. En pratique, plutôt que de traiter une des variables comme différente des autres, on résoud ces* n *équations pour trouver les coordonnées du maximum comme une fonction de* λ*, c'est-à-dire* $x_i(\lambda)$*, puis on détermine la valeur de* λ *en exigeant que*

$$\boxed{g\left(x_1(\lambda), x_2(\lambda), \ldots, x_n(\lambda)\right) = 0} \tag{6.98}$$

Cette méthode se généralise facilement au cas de plusieurs contraintes.

Remark 131 *La dérivation plus standard du résultat pour les multiplicateurs de Lagrange se fait de la manière suivante.*[9] *Nous prendrons deux contraintes*

$$g(x_1, x_2, \cdots x_n) = 0 \quad ; \quad h(x_1, x_2, \cdots x_n) = 0$$

[9] Reif, Annexe A.10

pour être plus spécifique. Soit le problème d'extrémiser $f(x_1, x_2, \cdots x_n)$. Ceci veut dire que

$$df = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) dx_i = 0 \tag{6.99}$$

Les deux contraintes, qui doivent être satisfaites pour toute valeur des x_i, nous permettent d'écrire

$$dg = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) dx_i = 0 \tag{6.100}$$

$$dh = \sum_{i=1}^{n} \left(\frac{\partial h}{\partial x_i} \right) dx_i = 0 \tag{6.101}$$

Ces équations nous disent que seulement $n-2$ des n variables originales sont réellement indépendantes. Multipliant chacune des deux dernières équations par une constante pour le moment arbitraire et additionnant le tout, nous obtenons

$$df + \lambda_g dg + \lambda_h dh = \sum_{i=1}^{n} \left[\left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) + \lambda_g \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) + \lambda_h \left(\frac{\partial h}{\partial x_i} \right) \right] dx_i = 0 \tag{6.102}$$

Comme les λ_g et λ_h sont à notre disposition, nous pouvons imaginer que nous les choisissons pour que les coefficients des deux dx_i qui dépendent des $n-2$ autres variables s'annulent. Ceci nous donne deux équations. Ensuite, les $n-2$ autres dx_i peuvent être variées indépendamment, ce qui nous donne que les coefficients des $n-2$ autres différentielles dx_i doivent s'annuler. En combinant toutes ces équations, il nous reste n conditions

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right) + \lambda_g \left(\frac{\partial g}{\partial x_i} \right) + \lambda_h \left(\frac{\partial h}{\partial x_i} \right) = 0. \tag{6.103}$$

Plutôt que de procéder en suivant la procédure indiquée pour obtenir λ_g et λ_h, il est équivalent et plus simple de résoudre les n équations ci-dessus pour obtenir sous forme paramétrique $x_i(\lambda_g, \lambda_h)$ pour ensuite calculer les multiplicateurs de Lagrange à l'aide des équations pour les deux contraintes

$$g(x_1(\lambda_g, \lambda_h), x_2(\lambda_g, \lambda_h), \ldots, x_n(\lambda_g, \lambda_h)) = 0 \tag{6.104}$$

et

$$h(x_1(\lambda_g, \lambda_h), x_2(\lambda_g, \lambda_h), \ldots, x_n(\lambda_g, \lambda_h)) = 0 \tag{6.105}$$

Nous pouvons maintenant appliquer cette méthode à notre problème d'extrémisation. Nous voulons extrémiser la fonction

$$\frac{1}{N} \ln \Gamma(P_1, P_2, \ldots) = -\sum_r P_r \ln P_r \tag{6.106}$$

par rapport aux variables P_r. Dans le cas de l'ensemble microcanonique, il n'y a qu'une contrainte, soit la contrainte de normalisation

$$\sum_r P_r = 1 \tag{6.107}$$

La méthode des multiplicateurs de Lagrange nous dit qu'il suffit de considérer

$$\frac{1}{N} \frac{\partial \ln \Gamma}{\partial P_i} + \lambda \frac{\partial \left(\sum_r P_r - 1 \right)}{\partial P_i} = 0 \tag{6.108}$$