

CHAPITRE 3

Du microscopique au macroscopique

Objectifs :

- définir un microétat et un macroétat
- définir l'espace des phases
- calculer un nombre de microétats

3.1 Introduction

La physique statistique a été développée pour pouvoir comprendre les mesures effectuées à l'échelle macroscopique à partir des propriétés microscopiques de la matière. Le nombre considérable d'atomes dans un système physique $\sim 10^{23}$ implique que le comportement individuel de chaque atome n'est pas une information pertinente dans notre compréhension de la matière, il est beaucoup plus pertinent de déterminer la distribution des atomes dans leurs différents états possibles afin de pouvoir réaliser une moyenne sur la grandeur physique qui nous intéresse. Pour ce faire, nous avons besoin de définir la notion de configuration microscopique - ou microétat - d'un système physique.

3.2 Microétat et macroétat

Nous allons utiliser l'exemple suivant pour comprendre la distinction entre microétat et macroétat. Nous considérons une boîte contenant 100 pièces identiques avec un compteur qui nous indique le nombre de pièces côté face. Nous secouons énergiquement la boîte. Les pièces peuvent se retrouver aléatoirement du côté pile ou face. Il y a donc 2^{100} configurations possibles des pièces dans la boîte et chaque configuration est équiprobable. Nous appelons **microétat une configuration donnée des pièces**. Un **macroétat correspond à la valeur indiquée par le compteur** soit le nombre total de pièces côté faces dans la boîte. Le nombre de microétats qui correspond à un macroétat peut varier fortement :

- le nombre de microétats qui correspond à 50 faces et 50 piles est de $\binom{100}{50} = \frac{100!}{50!50!} \simeq 10^{29}$,
- le nombre de microétats qui correspond à 60 faces et 40 piles est de $\binom{100}{60} = \frac{100!}{60!40!} \simeq 10^{28}$,
- le nombre de microétats qui correspond à 90 faces et 10 piles est de $\binom{100}{90} = \frac{100!}{90!10!} \simeq 10^{23}$,
- le nombre de microétats qui correspond à 100 faces et 0 piles est de $\binom{100}{100} = \frac{100!}{100!0!} \simeq 1$.

Ainsi, la probabilité d'obtenir le macroétat qui correspond à 50 pièces faces et 50 pièces piles est de $p = \frac{10^{29}}{2^{100}} \simeq 0.08$. Par contre la probabilité d'obtenir le macroétat qui correspond à 100 pièces faces et 0 pièces piles est de $p = \frac{1}{2^{100}} \simeq 10^{-30}$. Ainsi, il est très peu probable d'obtenir ce macroétat particulier. **Le macroétat qui a la plus grande probabilité d'être observée est celui dont le nombre de microétats correspondants est le plus élevé.**

Expérimentalement, un **macroétat correspond à l'état d'un système physique que nous pouvons caractériser par des grandeurs macroscopiques** comme l'énergie, le nombre de particules, le volume Les **microétats correspondants ne sont pas accessibles expérimentalement** pour un système macroscopique.

Mathématiquement, la probabilité d'observer N_f pièces côté face est donnée par la loi binomiale $P(N_f, N) = \frac{N!}{N_f!(N-N_f)!} p^{N_f} q^{N-N_f}$ avec $p = q = \frac{1}{2}$. L'écart-type relatif est donné par $\sigma_{relatif} = \frac{\sigma}{N} = \sqrt{\frac{1}{4N}}$, ainsi, **plus le nombre de pièces dans la boîte augmente plus les fluctuations autour de la valeur $\frac{N}{2}$ pièces côté face sont faibles et inobservables expérimentalement.**

Pour aller un peu plus loin

Pour un nombre de pièces très grand et avec $Np(1-p) \gg 1$, la loi binomiale est approximée par **la loi normale** $P(N_f, N) = \sqrt{\frac{1}{2\pi\sigma^2}} e^{-\frac{(N_f - \langle N_f \rangle)^2}{2\sigma^2}}$ **au voisinage du maximum de probabilité.**

Le nombre de pièces côté face est une grandeur **extensive** ce qui implique que les quantités physiques comme la valeur moyenne du nombre de pièces côté face augmente avec la taille du système. Il est intéressant d'étudier la quantité intensive $f = \frac{N_f}{N}$ qui est la fraction de pièces côté face dans la boîte. Pour un très grand nombre de pièces, la quantité f peut être considérée comme une variable continue et nous cherchons alors la densité de probabilité $P(f)$ définie par $P(f)df$ qui représente la probabilité qu'une fraction f de pièces côté face soit dans l'intervalle df . Puisque :

$$\begin{aligned} P(f)df &= P(f')d(f') \\ &= P(fN)d(fN) \\ &= NP(fN)df \\ &= NP(N_f)df \end{aligned}$$

nous en déduisons que $P(f) = NP(N_f)$ d'où :

$$P(f) = N \frac{1}{\sqrt{2\pi} \frac{\sqrt{N}}{2}} e^{-\frac{(N_f - \langle N_f \rangle)^2}{2 \frac{N}{4}}}$$

☞ Nous avons introduit le changement de variable $f' = Nf$.

$$= \frac{1}{\sqrt{2\pi} \frac{1}{2\sqrt{N}}} e^{-\frac{(f-\frac{1}{2})^2}{\frac{1}{4N}}}$$

d'où :

$$P(f) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(f-\frac{1}{2})^2}{2\sigma^2}} \quad (3.1)$$

avec $\sigma = \frac{1}{2\sqrt{N}}$. Ainsi, l'écart-type diminue avec N . Plus précisément, la probabilité de trouver une valeur de f différente de $\frac{1}{2}$ est exponentiellement faible pour N grand. Ainsi, pour un nombre de pièces de l'ordre du nombre d'Avogadro, nous sommes quasi certain de trouver $f = \frac{1}{2}$. Nous pouvons en effet estimer la probabilité d'observer un macroétat avec $f \neq \frac{1}{2}$ pour un nombre de pièce égale au nombre d'Avogadro. Par exemple, $P(f = \frac{1}{3}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{N}{18}} = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \left(e^{-\frac{1}{18}}\right)^N = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} 10^{-\left(\frac{1}{18 \ln(10)}\right)^N}$. Pour N égale au nombre d'Avogadro, nous avons $P(1/3) \sim 10^{-10^{24}}$ ce qui est vrai pour $f \neq \frac{1}{2}$.

Supposons maintenant que nous secouions continuellement la boîte contenant 100 pièces et que **nous observions au cours du temps la valeur indiquée par le compteur**. La probabilité qu'un macroétat autre que le macroétat le plus probable apparaisse au cours du temps est non nulle (figure 3.1) mais **le temps passé par le système dans son macroétat le plus probable est beaucoup plus important puisque le nombre de microétats correspondants est plus élevé**. Ce résultat est d'autant plus vrai que le nombre de pièces dans la boîte augmente. Pour un nombre de pièce de l'ordre du nombre d'Avogadro, le temps passé dans un autre macroétat que le macroétat le plus probable est négligeable.

Nous pouvons retenir les concepts suivants :

- Les microétats sont tous équiprobables pour un système isolé. Un très grand nombre de microétats différents correspondent à un même macroétat.
- Les macroétats ne sont pas tous équiprobables.
- Le macroétat qui a la plus grande probabilité d'être observé est celui dont le nombre de microétats correspondants est le plus élevé.

Nous souhaitons pouvoir relier les observations à l'échelle macroscopique lors d'une mesure sur un macroétat au comportement microscopique. Nous allons donc devoir trouver une méthode pour **compter le nombre de microétats afin de déterminer quel macroétat est observé lors d'une mesure**. C'est ce que nous verrons dans le prochain chapitre.

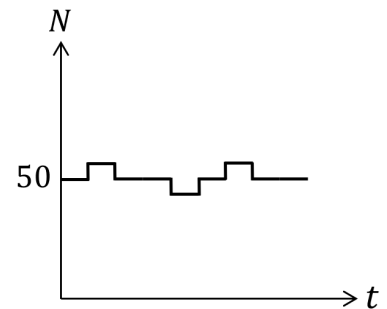


FIGURE 3.1: Fluctuations au cours du temps du nombre de pièces coté face observé dans la boîte.

3.3 En route vers l'équilibre et irréversibilité

Les quelques notions que nous venons d'aborder nous permettent déjà de réfléchir à la notion d'équilibre et d'irréversibilité.

Supposons que nous plaçons une masse sur la moitié des 100 pièces pour les empêcher de bouger et que nous les bloquions toutes côté face.

Une contrainte interne s'exerce sur le système et le nombre de microétats auquel le système a accès s'en trouve modifié. En l'occurrence, le nombre de microétats est plus faible en présence d'une contrainte pour un système

isolé.

Par ailleurs, le compteur de pièce côté face va indiquer le plus souvent 75 pièces côté face.

Si nous libérons cette contrainte et que nous secouons la boîte, le système va évoluer vers un microétat appartenant à un nouvel ensemble de microétats qui est beaucoup plus grand que l'ensemble précédent (figure 3.2) et le compteur va maintenant indiquer le plus souvent 50.

Si nous remplaçons la masse, la probabilité que le système soit dans le microétat initial est tellement faible qu'il est inobservable en pratique. Nous assistons donc à une évolution irréversible du système. C'est-à-dire que le compteur va continuer à indiquer le plus souvent 50 même après replacer la masse pour bloquer les pièces car il est très peu probable que nous puissions bloquer toutes les pièces côté faces en remplaçant la masse. La probabilité de bloquer les 50 pièces côtés faces est en effet de $\frac{1}{2^{50}} \simeq 10^{-15}$ et est donc inobservable en pratique.

Ainsi **l'ingrédient essentielle de l'irréversibilité est le grand nombre de degrés de libertés et de conditions initiales.**

Dans l'exemple précédent, nous avons une différence majeur avec un système physique que nous allons étudier dans la suite. Les pièces bougent sous l'action du mouvement de la boîte et non pas sous leur dynamique propre. Si nous étudions par exemple les particules d'un gaz, le mouvement des particules est du à leur dynamique interne.

Considérons un gaz dans une enceinte isolé. Nous pouvons nous demander si le fait de placer les particules dans un microétat particulier ne va pas fausser nos raisonnements dans ce cas. En effet, si nous plaçons toutes les particules dans un coin de l'enceinte avec toutes le même vecteur vitesse, nous pourrions penser que toutes les particules vont régulièrement passer par la même position et que le système ne va pas avoir accès à tous les microétats accessibles.

En fait, il n'en est rien pour deux raisons. La première raison est d'origine quantique. Nous ne pouvons pas placer les particules dans une position précise et que les particules aient toutes les mêmes vitesses.

Nous allons également montrer que les perturbations dues à l'environnement imposent au système de changer extrêmement souvent de microétat et qu'une mesure d'un macroétat est une mesure de la valeur sur le nombre de microétat contenu dans ce macroétat. Ainsi, même si nous préparons un système dans un microétat particulier, il n'est pas possible, même pour un système dit isolé, de rester dans cet état.

En effet, nous ne pouvons pas isoler gravitationnelle un système physique et la force gravitationnelle engendrée par l'observateur suffit à perturber la trajectoire d'une particule pour amener le système dans un microétat totalement différent en 10^{-8} s.

3.4 Postulats

Nous considérons un système physique **isolé à l'équilibre** d'énergie E . Puisque ce système est isolé, il ne peut pas échanger d'énergie ou de particules avec le milieu extérieur. Nous allons noter $\Omega(E)$ **le nombre de microétats d'énergie E** . Ce nombre ne représente pas le nombre totale de microétats mais uniquement le **nombre de microétats accessibles pour le macroétat d'énergie E** .

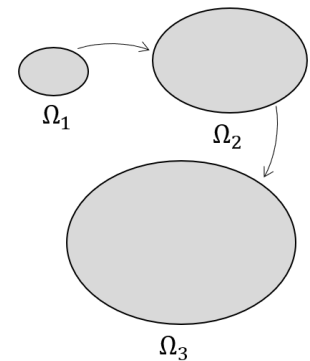


FIGURE 3.2: Lorsqu'une contrainte interne est libérée, un système isolé évolue de telle sorte que le nombre de microétats accessibles au système augmente. Cette évolution est irréversible dès que $\text{Card}(\Omega_{\text{après libération contrainte}}) \gg \text{Card}(\Omega_{\text{avant libération contrainte}})$.

Nous allons baser notre théorie sur le postulat suivant :

Tous les microétats sont équiprobables pour un système isolé à l'équilibre.

(3.2)

Nous en déduisons que la probabilité que le système se retrouve dans un microétat d'énergie E est donnée par :

$$p = \frac{1}{\Omega(E)} \quad (3.3)$$

Le postulat précédent se justifie avec l'hypothèse **ergotique**. Cette hypothèse consiste à dire que la dynamique interne du système implique que le microétat dans lequel se trouve le système change constamment. Ainsi, **si nous effectuons une mesure sur un temps plus long que le temps caractéristique d'évolution interne du système alors le système va explorer tous les microétats accessibles et nous allons mesurer la valeur moyenne sur l'ensemble de microétats accessibles**. Autrement dit, la mesure de la quantité A pendant une durée T donne :

$$\langle A \rangle = \frac{1}{T} \int_0^T A(t_s) dt_s$$

où $A(t_s)$ est la valeur de la quantité A au temps t_s quand le système est dans le microétat s .

Nous déduisons immédiatement de l'hypothèse ergotique la proposition suivante :

Un système isolé à l'équilibre est dans le macroétat qui correspond au nombre de microétats le plus élevé

(3.4)

3.5 Les ensembles de la physique statistique

Dans le cas où l'hypothèse ergotique est vérifiée, nous pouvons remplacer la moyenne temporelle par une moyenne d'ensemble. Nous considérons dans ce cas des copies mentales strictement identique du système physique étudié. Le nombre de copies qui sont dans le même microétat s correspond au nombre de fois que le système explore ce microétat pendant la mesure. Si nous notons N_s ce nombre alors la valeur moyenne de la quantité A peut s'écrire :

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_s N_s A_s}{\sum_s N_s}$$

où A_s est la valeur de A dans le microétat s et le nombre de copies mentales du système étudié est égale à $N = \sum_s N_s$. L'équation précédente peut alors se réécrire :

$$\langle A \rangle = \sum_s \frac{N_s}{N} A_s = \sum_s \rho_s A_s$$

où ρ_s est la densité de système dans l'état s . **Nous utilisons trois types d'ensemble en physique statistique :**

- **L'ensemble microcanonique : toutes les photocopies du système ont la même énergie qui est fixée. Les systèmes sont tous isolés.**

- L'ensemble canonique : chaque photocopie du système est en contact thermique avec un thermostat qui fixe la température de chaque système. Chaque système peut échanger de l'énergie avec le thermostat et l'énergie de chaque photocopie est donc différente.
- L'ensemble grand canonique : chaque photocopie du système peut échanger de l'énergie et des particules avec un réservoir qui fixe la température et le potentiel chimique de chaque système.

Canonique est à prendre dans le sens de standard. Ainsi l'ensemble canonique est l'ensemble qui occupe une place centrale en physique statistique.