Physique Statistique
Corrigé de la petite classe n°2

1 La relation de Stokes-Einstein

1. En l'absence de diffusion, les particules ne sont soumises qu'à la force de pesanteur. La situation d'équilibre est donc celle où toutes les particules sont déposées au fond du récipient. La particule en mouvement subit la force de pesanteur et la force de frottement visqueuse due au fluide. L'équation de son mouvement est donc :

$$m\,\vec{\gamma} \;=\; m\,\vec{g} \;-\; 6\pi r\eta\,\vec{v}$$

   Celle-ci s'intègre de manière immédiate :

$$\vec{v} \;=\; \tau\,\vec{g}\,\left[1 \;-\; \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right] \qquad \text{avec} \qquad \tau = \frac{m}{6\pi r\eta}$$

   La vitesse limite $\vec{v}_{sat.} = \tau\vec{g}$ est donc atteinte au bout d'un temps typique $\tau_{sat} = 7,5.10^{-8}$ s.

2. La vitesse d'agitation thermique d'une molécule est telle que :

$$\frac{1}{2}\,m_{mol.}\,v_{th}^2 \;=\; \frac{3}{2}\,k_B T$$

   Or m_{mol} est de l'ordre de quelques 29 GeV/c^2, ce qui donne une vitesse typique de l'ordre de :

$$\sqrt{\frac{3 \times 25.10^{-3} \times (3.10^8)^2}{29 \times 10^9}} \approx 0,48\ \mathrm{km \cdot s^{-1}}$$

   Le temps typique entre chaque collision en régime de diffusion est de l'ordre de λ/v, v étant la vitesse d'agitation thermique. Le temps entre collisions τ_{coll} est donc inférieur ou de l'ordre de quelques 10^{-10} s, ce qui est beaucoup plus court que le temps τ_{sat}. Les chocs permanents des molécules du milieu diffusant sont beaucoup plus fréquents et se traduisent par une diffusion moyenne qui se rajoute à la dynamique induite par la pesanteur.

   En ce qui concerne la dynamique d'une particule, il existe donc trois domaines temporels :

   — Pour des temps inférieurs à τ_{coll}, la particule tombe en chute libre accélérée sans rencontrer aucune molécule du milieu diffusant (l'air).

   — Pour des temps compris entre τ_{coll} et τ_{sat}, la particule subit des chocs multiples qui se traduisent de manière globale par un milieu diffusif **et** une force de freinage.

   — Pour des temps supérieurs à τ_{sat}, la vitesse limite est atteinte et la particule tombe à la vitesse v_{sat}. C'est seulement pour ces temps que l'on peut considérer l'équation « moyennée » de la question suivante.

3. Globalement, le courant de particules est la somme d'un courant de dérive, dû à la chute par pesanteur, et d'un courant de diffusion, dû à l'agitation microscopique brownienne des particules dans l'air :

$$\vec{J}_{der.} \;=\; C\;\vec{v} \qquad \text{et} \qquad \vec{J}_{diff.} \;=\; -D\;\vec{\nabla} C$$

   À l'équilibre, le courant global, qui est donc la somme de ces deux courants, doit être nul. La concentration de particules vérifie donc l'équation suivante :

$$C\;\vec{v}_{sat.} \;-\; D\;\vec{\nabla} C \;=\; \vec{0}$$

   Ceci montre que la concentration varie uniquement suivant l'axe vertical Oz. En projetant sur cet axe, on obtient donc :

$$\frac{\partial C}{\partial z} \;+\; \frac{\tau g}{D}\;C \;=\; 0$$

   Soit encore, $\qquad C = C_0\;\exp\left(-\dfrac{mgz}{6\pi r\eta D}\right)$

4. Si l'on considère un gaz parfait d'équation d'état :

$$\frac{P}{\rho} = \frac{\mathcal{R}T}{M} = \frac{k_B T}{m}$$

   où M est la masse molaire du gaz, alors on peut écrire l'équilibre d'une colonne de gaz en traduisant le fait que la pression à une altitude z est la résultante du poids de la colonne située au dessus. On a donc :

$$\int_z^{+\infty} g\;\rho(u)\;du \;=\; \frac{k_B T}{m}\;\rho(z)$$

   Cette équation s'intègre immédiatement sous la forme :

$$\rho(z) = \rho(0)\;exp\left(-\frac{mgz}{k_B T}\right)$$

   La diffusion n'apparaît plus ici car **toute** la cinétique des particules est contenue dans l'équation d'état du gaz parfait constituée par ces particules.

5. Le gaz de particules est ici dans le champ de pesanteur en équilibre thermodynamique avec l'air. L'agitation thermique des particules est entretenue par les chocs avec les molécules d'air, ce qui permet de garder les particules à des hauteurs non nulles. L'énergie est restituée à l'air lorsque ces particules redescendent et rencontrent à nouveau des molécules d'air. La seule énergie potentielle est donc celle du champ de pesanteur : $E \;=\; mgz$

   Les particules doivent donc se répartir sur ces énergies suivant le facteur de Boltzmann ce qui conduit, par identification, à la relation de Stokes-Einstein :

$$6\pi r\eta D \;=\; k_B T$$

   L'air ne sert en fait qu'à établir un équilibre thermodynamique au sein du gaz de particules, ce qui explique que l'on retrouve la même répartition en densité par la thermodynamique classique. Diffusion et freinage hydrodynamique dans l'air sont donc reliés car ils représentent deux manifestations du même phénomène d'échange énergétique entre les particules et l'air.

6. Les coefficients D et η sont liés respectivement au transports macroscopiques diffusif et hydrodynamique. Ils peuvent donc se déduire d'une expérience macroscopique. Par exemple, D peut se déduire en regardant la trajectoire individuelle brownienne d'une particule et en mesurant le rapport x^2/t.

   Si l'on part d'une population de N particules situées en $z = 0$ à $t = 0$, on peut calculer l'évolution de la moyenne de z^2 définie par :

$$\langle z^2 \rangle (t) \ = \frac{1}{N} \int_0^{+\infty} z^2 \ C(z,t) \ dz$$

   Donc

$$\frac{d\langle z^2 \rangle}{dt} \ = \frac{1}{N} \int_0^{+\infty} z^2 \ \frac{\partial C}{\partial t} \ dz \ = \frac{1}{N} \int_0^{+\infty} z^2 \ D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}$$

   Après deux intégrations par parties, le second membre devient :

$$\int_0^{+\infty} z^2 \ D \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \ dz = \ D \ \left\{ \left[z^2 \ \frac{\partial C}{\partial z} \right]_0^{+\infty} - [2z \ C]_0^{+\infty} + 2 \int_0^{+\infty} C(z,t) \ dz \right\}$$

   Les deux termes entre crochets s'annulent en raison de l'annulation de C à l'infini. Reste la dernière intégrale qui est simplement la totalité de la population donc N. On obtient donc :

$$\frac{d\langle z^2 \rangle}{dt} \ = \frac{1}{N} \times 2 \ D \ N = 2D$$

   Par conséquent : $\langle z^2 \rangle = 2D \ t$

   On peut donc mesurer D en mesurant le déplacement quadratique moyen des particules au cours du temps. Pour une population de particules calibrées (rayon et masse connus), on peut donc accéder via D et η à une mesure directe de $k_B T$. D'autre part, le produit pression $\times$ volume d'une mole de gaz fournit directement $\mathcal{R}T$. Le rapport de ces deux quantités est alors :

$$\frac{\mathcal{R}T}{k_B T} \ = \ N_A$$

   On a donc accès à une mesure macroscopique du nombre d'Avogadro. Les mesures effectuées par Jean Perrin montre une remarquable constance bien que les masses des particules utilisées varient dans une dynamique de 48 à 750000 ! Cette mesure macroscopique permet donc de valider l'hypothèse atomiste.

2 Diffusion et dérive à l'échelle microscopique

1. La somme des 4 probabilités de saut vers les 4 voisins donne :

$$\frac{\exp(\beta a F_1)}{4\cosh(\beta a F_1)} + \frac{\exp(-\beta a F_1)}{4\cosh(\beta a F_1)} + \frac{1}{4} + \frac{1}{4} = \frac{2\cosh(\beta a F_1)}{4\cosh(\beta a F_1)} + \frac{1}{2} = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$$

   La loi de saut définit donc bien une loi de probabilité. $\beta a F_1$ est sans dimension, ce qui signifie que aF_1 est homogène à une énergie. a étant une distance, F_1 est donc homogène à une énergie divisée par une distance, soit une force. On peut l'assimiler à la force qui pousse la particule. La quantité aF_1 est alors la différence de potentiel de la particule entre deux positions successives le long de l'axe Ox.

2. La valeur moyenne du vecteur déplacement après n itérations est :

$$\langle \vec{r}_n \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{n} \vec{x}_i \right\rangle = \sum_{i=1}^{n} \langle \vec{x}_i \rangle = \sum_{i=1}^{n} \left[\frac{\exp(\beta a F_1)}{4\cosh(\beta a F_1)} a\vec{e}_x - \frac{\exp(-\beta a F_1)}{4\cosh(\beta a F_1)} a\vec{e}_x + \frac{1}{4} a\vec{e}_y - \frac{1}{4} a\vec{e}_y \right]$$
$$= n \frac{2\sinh(\beta a F_1)}{4\cosh(\beta a F_1)}\ a\vec{e}_x = \frac{na}{2} \tanh(\beta a F_1)\ \ \vec{e}_x$$

3. La moyenne de la distance carrée parcourue après n itérations s'évalue comme dans le cours sur la diffusion :

$$\langle r_n^2 \rangle = \left\langle \left(\sum_{i=1}^{n} \vec{x}_i \right)^2 \right\rangle = \sum_{i=1}^{n} \langle \vec{x}_i^2 \rangle + 2 \left\langle \sum_{i<j} \vec{x}_i \cdot \vec{x}_j \right\rangle = \sum_{i=1}^{n} a^2 + 2 \sum_{i<j} \langle \vec{x}_i \rangle \cdot \langle \vec{x}_j \rangle =$$
$$= na^2 + 2\frac{n(n-1)}{2}\ a^2\ \frac{\tanh^2(\beta a F_1)}{4} = na^2 + \frac{n(n-1)a^2}{4} \tanh^2(\beta a F_1)$$

En conséquence, l'écart-type de la variable centrée $\vec{r}_n - \langle \vec{r}_n \rangle$ est tel que :

$$\sigma_n^2 = \langle r_n^2 \rangle - \langle \vec{r}_n \rangle^2 = na^2 + \frac{n(n-1)a^2}{4} \tanh^2(\beta a F_1) - \left(\frac{na}{2} \tanh(\beta a F_1) \right)^2$$
$$= na^2 \left(1 - \frac{1}{4} \tanh^2(\beta a F_1) \right)$$

d'où :

$$\sigma_n = \sqrt{n} a \ \sqrt{1 - \frac{1}{4} \tanh^2(\beta a F_1)}$$

La particule s'écarte de cette position moyenne comme d'une distance de l'ordre de $\sqrt{n}a$ (comme dans la diffusion étudiée en cours) avec simplement un facteur correctif sur la distance $\sqrt{1 - \tanh^2(\beta a F_1)/4}$ qui vaut entre 0,866 et 1, selon la valeur de $\beta a F_1$ (on peut remarquer qu'il tend vers 1 dans la limite continue $a \to 0$).

4. La valeur moyenne de $\vec{r}_n$ donne la position moyenne au temps $t = n\tau$. Le fait que cette quantité soit proportionnelle à n, donc à t, démontre que la particule subit une dérive moyenne de vitesse :

$$\vec{v}_d = \frac{\langle \vec{r}_n \rangle}{n\tau} = \frac{na}{2n\tau} \tanh(\beta a F_1)\ \ \vec{e}_x = \frac{a}{2\tau} \tanh(\beta a F_1)\ \ \vec{e}_x$$

La particule avance donc en moyenne dans la direction $\vec{e}_x$ (vers la droite) d'une distance proportionnelle au temps. Le coefficient de diffusion s'observe dans la diffusion de la particule autour de cette position moyenne, caractérisée par la valeur de σ_n. On sait d'après le cours sur la diffusion que :

$$\sigma_n^2 = 2dD\tau \qquad \text{(avec } D = \frac{a^2}{2d\tau} \text{ dans le cas sans dérive.)}$$

Dans le cas de cet exercice, on a donc $d = 2$ et :

$$\sigma_n^2 = na^2 \left(1 - \frac{1}{4} \tanh^2(\beta a F_1) \right) = 4n\tau\ \frac{a^2}{4\tau} \left(1 - \frac{1}{4} \tanh^2(\beta a F_1) \right) = 4Dt$$

avec donc

$$D = \frac{a^2}{4\tau} \left(1 - \frac{1}{4} \tanh^2(\beta a F_1) \right)$$

5. Le rapport D/v_d s'écrit :

$$\frac{D}{v_d} = \frac{a^2}{4\tau}\left(1 - \frac{1}{4}\tanh^2(\beta a F_1)\right) \times \frac{2\tau}{a\tanh(\beta a F_1)} = \frac{a}{2}\left(\frac{1}{\tanh(\beta a F_1)} - \frac{1}{4}\tanh(\beta a F_1)\right)$$

Lorsque a tend vers 0, seul le premier terme de la parenthèse donne une contribution finie non nulle et l'on a :

$$\lim_{a\to 0+} \frac{D}{v_d} = \frac{1}{2\beta F_1}$$

F_1 est la force qui entraîne les particules vers la droite à une vitesse v_d. Dans la PC sur la relation de Stokes-Einstein, cette force est due à la gravité et vaut mg. On a vu que la vitesse de saturation due à la gravité et aux frottements de Stokes s'écrit $v_s = mg/(6\pi r\eta)$. La relation de Stokes-Einstein, $6\pi r\eta D = k_B T$, peut donc se réécrire :

$$\frac{mg}{v_s} D = k_B T \qquad \text{soit encore} \quad \frac{D}{v_s} = \frac{k_B T}{mg} = \frac{1}{\beta F}$$

C'est exactement la relation trouvée plus haut dans cet exercice en remplaçant F par $2F_1$ (le facteur 2 vient du fait que la chute de potentiel entre la frontière gauche et la frontière droite autour d'un site du réseau est en fait $2F_1 a$, si l'on regarde comment ont été définies les probabilités au début). La relation trouvée entre D et v_d n'est donc rien d'autre qu'un cas particulier de la relation de Stokes-Einstein.

6. L'équation d'évolution est identique à celle vue en cours, mais avec les probabilités introduites dans l'énoncé :

$$\begin{aligned} P(i,j,(n+1)\tau) =& \frac{\exp(\beta a F_1)}{4\cosh(\beta a F_1)} P(i-1,j,n\tau) + \frac{\exp(-\beta a F_1)}{4\cosh(\beta a F_1)} P(i+1,j,n\tau) \\ &+ \frac{1}{4} P(i,j+1,n\tau) + \frac{1}{4} P(i,j-1,n\tau) \end{aligned}$$

On peut regrouper ces termes afin de faire apparaître un laplacien discret :

$$\begin{aligned} &\frac{P(i,j,(n+1)\tau) - P(i,j,n\tau)}{\tau} = \\ &\frac{1}{4\tau}\Big[P(i-1,j,n\tau) + P(i+1,j,n\tau) + P(i,j+1,n\tau) + P(i,j-1,n\tau) - 4P(i,j,n\tau)\Big] \\ &+\frac{1}{4\tau}\left[\left(\frac{\exp(\beta a F_1)}{\cosh(\beta a F_1)} - 1\right) P(i-1,j,n\tau) + \left(\frac{\exp(-\beta a F_1)}{\cosh(\beta a F_1)} - 1\right) P(i+1,j,n\tau)\right] \end{aligned}$$

La première ligne correspond à un laplacien discret si l'on divise et multiplie par a^2. Quant à la deuxième, on peut remarquer que :

$$\frac{\exp(\beta a F_1)}{\cosh(\beta a F_1)} - 1 = \frac{\sinh(\beta a F_1)}{\cosh(\beta a F_1)} = \tanh(\beta a F_1) \qquad \text{et de même} \quad \frac{\exp(-\beta a F_1)}{\cosh(\beta a F_1)} - 1 = -\tanh(\beta a F_1)$$

Par conséquent, la deuxième ligne s'écrit aussi :

$$\frac{\tanh(\beta a F_1)}{4\tau}\left[P(i-1,j,n\tau) - P(i+1,j,n\tau)\right] = -\frac{a\tanh(\beta a F_1)}{2\tau}\left(\frac{P(i+1,j,n\tau) - P(i-1,j,n\tau)}{2a}\right)$$

Le terme entre parenthèses s'interprète clairement comme une dérivée dans la direction $\vec{e}_x$ dans la limite $a \to 0$. Par conséquent, on peut réécrire l'équation complète sous la forme :

$$\frac{P(i,j,(n+1)\tau) - P(i,j,n\tau)}{\tau} = \left(\frac{a^2}{4\tau}\right) \frac{\displaystyle\sum_{(i',j')\text{voisins de }(i,j)} \big(P(i',j',n\tau) - P(i,j,n\tau)\big)}{a^2} - \frac{a\tanh(\beta a F_1)}{2\tau}\left(\frac{P(i+1,j,n\tau) - P(i-1,j,n\tau)}{2a}\right)$$

La limite continue de cette équation est donc :

$$\frac{\partial P}{\partial t} = D\Delta P - (2D\beta F_1)\cdot\frac{\partial P}{\partial x}$$

que l'on peut réécrire en utilisant l'identité précédente sous la forme :

$$\frac{\partial P}{\partial t} + \mathrm{div}\left(-D\vec{\nabla}P + P\vec{v}_d\right) = 0$$

On reconnaît bien là une équation de conservation dans laquelle la densité de courant s'écrit sous la forme $\vec{J} = -D\vec{\nabla}P + P\vec{v}_d$, somme d'un terme de diffusion et d'un terme de dérive.