Physique Statistique : Petite classe n°2

1 La relation de Stokes-Einstein

On considère une population de particules sphériques en suspension dans un récipient contenant un fluide au repos, à température T. On peut par exemple imaginer des grains de poussière flottant dans l'air. On supposera que ces particules sont caractérisées par un rayon identique, noté r et une masse m. Elles sont donc soumises à la force de gravité créée par le champ de pesanteur $\vec{g}$:

$$\vec{P} \; = \; m \, \vec{g}$$

On admettra par ailleurs qu'une particule de rayon r se déplaçant à une vitesse $\vec{v}$ dans un fluide subit une force de frottement égale à :

$$\vec{F}_{fr} \; = \; - \, 6\pi r \eta \, \vec{v} \qquad ,$$

η étant la viscosité du fluide (formule de Stokes).

Pour les applications numériques, on prendra :

$$r = 0,5 \ \mu\mathrm{m} \ , \ m = 6.10^{-16} \ \mathrm{Kg} \ , \ \eta = 8,5.10^{-4} \ \mathrm{Kg \cdot m^{-1} \cdot s^{-1}} \ , \ \mathcal{R} = 8,31 \ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$$

1. En l'absence de diffusion, quelle serait la situation d'équilibre du système ? Établir, en présence de frottement, l'équation du mouvement d'une particule individuelle dont la vitesse initiale est nulle. Quelle est la valeur de la vitesse à temps très grand ? Au bout de quel temps typique est-elle atteinte ?
2. Retrouver l'ordre de grandeur de la vitesse thermique typique des molécules dans l'air, sachant que la masse du proton est d'environ 1 $\mathrm{GeV/c^2}$, que la masse molaire de l'air est de 29 g et qu'à température ambiante, $k_B T \approx 1/40$ eV (on se place dans les conditions normales de température et de pression). Sachant que le libre parcours moyen dans l'air est de $0,3$ μm, quel est l'ordre de grandeur typique du temps entre deux collisions ? Comparer avec le temps trouvé à la question précédente. Quelles conclusions peut-on en tirer ?

3. On change maintenant de point de vue et on considère la population de particules comme un gaz que l'on cherche à étudier de façon macroscopique. On rappelle la loi de Fick qui relie la densité de courant de diffusion à la concentration de particules : $\vec{J} = -D\,\vec{\nabla}C$. Écrire la densité de courant de particules comme la somme de deux contributions. En déduire, à l'équilibre, une équation sur la concentration de particules. Comment varie cette dernière en fonction de la position ?

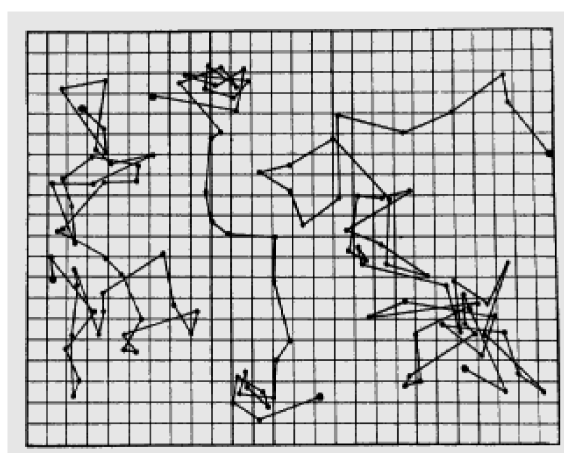
4. Montrer que l'on peut retrouver ce comportement en étudiant la thermodynamique classique d'une colonne de gaz parfait immobile (les particules de l'exercice étant les constituants de ce gaz). Comment explique-t-on que l'on obtienne le même résultat en ne faisant plus apparaître la diffusion dans l'air ?

5. On rappelle l'expression du poids de Boltzmann : $p(E) = \exp\left(-\dfrac{E}{k_B T}\right)$. En vous fondant sur un raisonnement thermodynamique d'équilibre, en déduire une relation reliant les paramètres physiques du problème à la température de l'air. Cette relation porte le nom de **relation de Stokes-Einstein**.

6. Comment peut-on mesurer D macroscopiquement ? Démontrer le en calculant l'évolution de $\langle z^2 \rangle$ pour une population évoluant par diffusion depuis une situation initiale où elle est piquée en $z = 0$ à $t = 0$. Comment peut-on mesurer η ? Montrer que l'on peut déterminer, à partir de ces mesures, une estimation du nombre d'Avogadro.

Ci-dessous, deux extraits de l'article original de Jean Perrin en 1912 reproduisant les mesures expérimentales du nombre d'Avogadro à partir de l'observation du mouvement brownien de particules de taille et de masse diverses dans une solution aqueuse (z représente la viscosité). Quelles remarques peut-on en tirer ?

100 z	Nature de l'émulsion	Rayon des grains	Masse $m \cdot 10^{15}$	Déplacements utilisés	$\frac{N}{10^{22}}$
		μ			
1	I. Gomme-gutte	0,50	600	100	80
1	II. Gomme-gutte	0,212	48	900	69,5
4 à 5	III. Mêmes grains dans eau sucrée (35 p. 100) (température mal connue)	0,212	48	400	55
1	IV. Mastic	0,52	650	1.000	72,5
1,2	V. Grains énormes (mastic) suspendus dans solution d'urée ...	5,50	750.000	100	78
125	VI. Gomme-gutte dans glycérine (1/10 d'eau)	0,385	290	100	64
1	VII. Grains de gomme-gutte bien égaux .... (deux séries)	0,367	246	1.500 120	69 64



2 Diffusion et dérive à l'échelle microscopique

On considère une population de particules de masse m diffusant sur un réseau bidimensionnel carré de maille a. Les sites du réseau sont disposés de façon périodique dans les directions horizontale et verticale, et repérés par un couple d'entiers relatifs (i,j) de telle sorte que les coordonnées du site correspondant sont $x_i = ai$ et $y_j = aj$.

Les particules sont indépendantes et sans interaction entre elles. À chaque temps $t = n\tau$, n entier, une particule saute d'un site (i,j) du réseau à l'un de ses voisins suivant la loi :

$$\begin{cases} \mathrm{Prob}\left((i,j) \to (i+1,j)\right) = \dfrac{\exp\left(\beta a F_1\right)}{4\cosh\left(\beta a F_1\right)} \quad , & \mathrm{Prob}\left((i,j) \to (i-1,j)\right) = \dfrac{\exp\left(-\beta a F_1\right)}{4\cosh\left(\beta a F_1\right)} \\ \mathrm{Prob}\left((i,j) \to (i,j+1)\right) = \dfrac{1}{4} \quad , & \mathrm{Prob}\left((i,j) \to (i,j-1)\right) = \dfrac{1}{4} \end{cases}$$

où $\beta = 1/(k_B T)$ et F_1 est une grandeur positive. On suppose en outre que les sauts successifs d'une particule sont indépendants entre eux.

1. Vérifier que la loi de saut donnée plus haut définit bien une loi de probabilité. Quelle est la dimension de F_1 ? Quel sens physique peut-on lui donner ?
2. Calculer la moyenne du vecteur position $\vec{r}_n$ de la particule après n itérations pour une particule partant du point $(0,0)$ au temps $t = 0$.
3. Calculer $\langle r_n^2 \rangle$, la moyenne du carré de la distance parcourue après n itérations pour une particule partant du point $(0,0)$ au temps $t = 0$. En déduire l'écart-type $\sigma_n = \sqrt{\langle r_n^2 \rangle - \langle \vec{r}_n \rangle^2}$.
4. En déduire que le mouvement d'une particule peut s'interpréter comme la somme d'un mouvement de dérive, dont on donnera la vitesse $\vec{v}_d$, et d'un mouvement de diffusion dont on donnera le coefficient de diffusion D.
5. Dans la limite $a \to 0$ avec D, β et F_1 constant, montrer que le rapport D/v_d (v_d étant le module de $\vec{v}_d$) tend vers une limite finie que l'on donnera en fonction de β et F_1. À quoi correspond cette égalité ? Commenter.
6. On s'intéresse maintenant à l'équation d'evolution microscopique d'une particule. Écrire la probabilité $P(i,j,(n+1)\tau)$ de présence d'une particule au point (i,j) à l'instant $t = (n+1)\tau$ en fonction de ses probabilités de présence sur les voisins de (i,j) à l'instant $t = n\tau$. Réécrire cette équation sous une forme qui puisse être interprétée dans la limite $(a \to 0, \tau \to 0)$, avec a^2/τ prenant la valeur finie trouvée précédemment (indication : on pourra faire apparaître le laplacien discret en lui ajoutant un terme correctif). En déduire l'équation continue et interpréter sa forme et les différents termes qui la composent.