

Mouvement Brownien

Tutoring 2 de Thermodynamique statistique avril 2003

1. Théorie de Langevin

Sous l'effet de l'agitation thermique, les molécules en solution et les particules en suspension dans un fluide sont animées d'un mouvement incessant et aléatoire appelé mouvement Brownien (1827), décrit successivement par A. Einstein (1905), M. von Smoluchowski (1906), P. Langevin (1908) et étudié expérimentalement par J. Perrin.

On note \mathbf{r} la position du centre de gravité d'une particule de masse M et \mathbf{F} la force totale que les molécules de solvant exercent sur cette particule. Langevin a proposé de décomposer \mathbf{F} en une composante moyenne $\langle \mathbf{F} \rangle$ liée à la friction que le fluide exerce sur la particule ($\langle \mathbf{F} \rangle = -\zeta \dot{\mathbf{r}}$), et une composante aléatoire $\mathbf{f}(t)$ indépendante de la vitesse et de la position pour des temps suffisamment grands, soit :

$$\mathbf{F} = \langle \mathbf{F} \rangle + \mathbf{f}(t) \quad (1)$$

ζ est le coefficient de friction. Par simplicité, on raisonnera à une dimension (notée x).

Étudier le mouvement de la particule. En multipliant l'équation (1) par x , trouver le déplacement quadratique moyen. Développer son expression à temps court et à temps long.

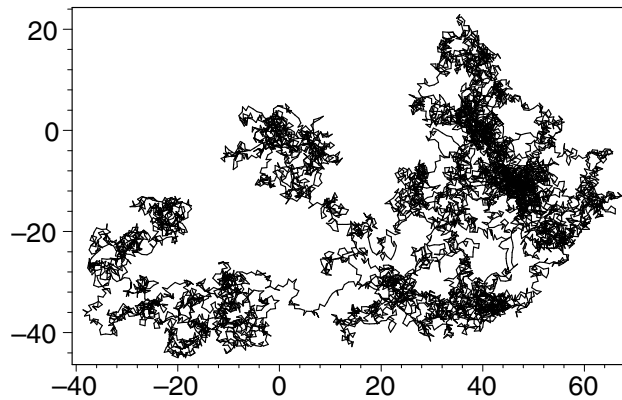
Quel est le temps mis par la particule pour « oublier » des conditions initiales données ? Évaluer l'ordre de grandeur de ce temps pour une particule de rayon $b = 10 \text{ nm}$, de masse volumique $d = 1 \text{ g/cm}^3$, dont le coefficient de friction est décrit par la loi de Stokes $\zeta = 6\pi\eta b$ dans un solvant de viscosité $\eta = 10^{-3} \text{ Pa.s}$.

2. Mouvement Brownien et marche aléatoire

La trajectoire d'une particule soumise à l'agitation thermique est décrite par une marche "au hasard" sur un réseau cubique : l'objet effectue N pas successifs de longueur a , le pas du réseau. L'orientation d'un pas est choisie au hasard et est indépendante de l'orientation des autres. On note \mathbf{R} le vecteur qui lie le début et la fin de la marche :

$$\mathbf{R} = \sum_{i=1}^N \mathbf{a}_i$$

où \mathbf{a}_i est le vecteur entre le $i^{\text{ème}}$ et le $(i+1)^{\text{ème}}$ pas. La simulation numérique d'une marche aléatoire à deux dimensions de 10 000 pas de longueur unité partant de l'origine est représentée ci-dessous.



Marche aléatoire de 10 000 pas de longueur unité à deux dimensions.

Que vaut le vecteur \mathbf{R} , en moyenne ? Quelle est sa valeur quadratique moyenne $\langle \mathbf{R}^2 \rangle$? La particule effectue un saut toutes les τ secondes. Que vaut son coefficient de diffusion D ?

Tentons d'être plus précis. Considérons d'abord une marche aléatoire à une dimension. *Calculer le nombre de manière d'être après N pas à une position $x = na$, sur l'axe de la marche. En déduire la probabilité $p_N(x)$ correspondante. (On utilisera l'approximation : $\ln N! = N \ln N - N$.)*

Proposer une approximation de $p_N(\mathbf{R})$, probabilité d'être après N pas à la position \mathbf{R} (on décomposera la marche selon trois directions indépendantes).

3. Cinétique d'agrégation

On appelle *fractal* un objet dont la structure apparaît semblable à elle-même quelle que soit l'échelle d'observation (propriété d'invariance d'échelle). Si la taille globale de l'objet est R , et si l'objet peut être considéré comme formé de N unités élémentaires de taille a , on observe alors la relation de proportionnalité :

$$N \propto \left(\frac{R}{a} \right)^{d_f}$$

qui définit la dimension fractale d_f de l'objet.

En vous reportant à la figure, expliquez pourquoi une marche aléatoire est fractale. Quelle est sa dimension fractale ?

Quel est, à un facteur numérique près, le volume $\Omega(t)$ balayé par une particule de rayon b durant le temps t ?

On note c la concentration de particules individuelles. Combien une particule donnée subit-elle de collisions avec d'autres particules pendant le temps t ? Quand deux particules se rencontrent, elles s'agrègent. Comment varie $c(t)$ au début de l'agrégation ? La cinétique d'agrégation dépend-elle de la taille des particules ?