Du lien entre le Laplacien et le Mouvement Brownien

et Application : détermination du Nombre d'Avogadro

Kaddar Younesse

Travail d'Initiative Personnelle Encadré

1. Détermination du nombre d'Avogadro
   - Approche déterministe / macroscopique : lois de Fick
   - Approche semi-déterministe : équation de Langevin
2. Mouvement Brownien
   - Approche stochastique : Einstein et Smoluchowski
   - Équation de Fokker-Planck

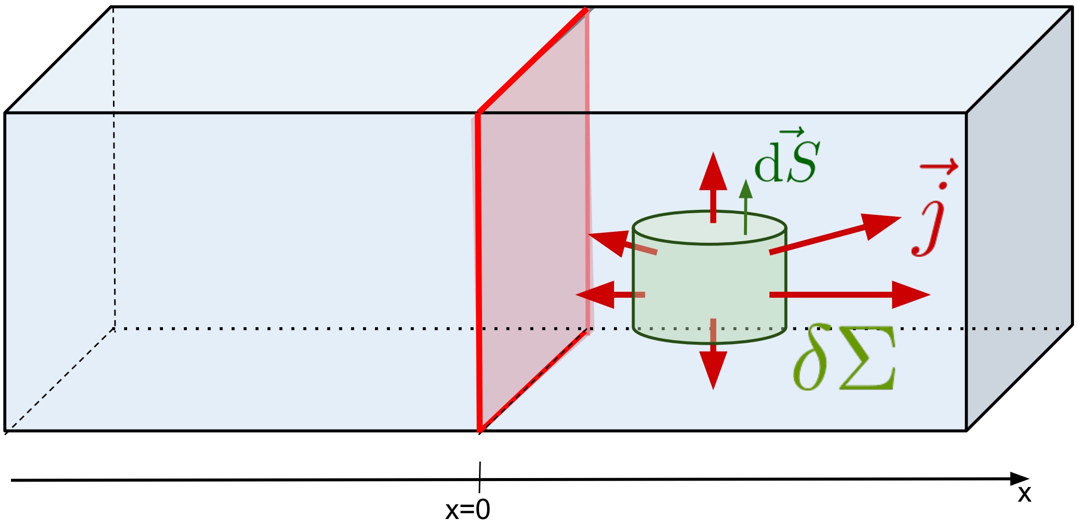
Approche déterministe / macroscopique : lois de Fick

Établissement de l'*équation de diffusion*.

Position du problème

Système : Colloïdes en suspension dans un liquide.
Référentiel : Terrestre, supposé galiléen.
Concentration : $c(x, y, z, t) = c(x, t)$

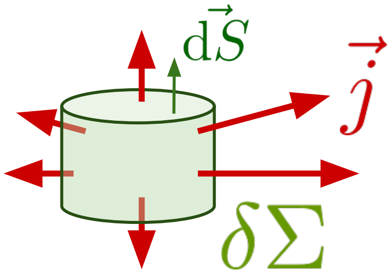
Figure: Diffusion de colloïdes



1ère loi de Fick

$$\vec{j} = -\mathrm{D} \cdot \overrightarrow{\mathrm{grad}}\, c$$

Figure: Petit volume V entouré d'une surface S fermée



$\underline{\delta\Sigma \text{ entre } t \text{ et } t + dt}$: *Conservation de la matière*

$$-\iiint_V \mathrm{div}\,\vec{j}\cdot \mathrm{dV} \overset{\text{Green-Ostrogradski}}{=} \overbrace{-\iint_S \vec{j}\cdot d\vec{S}}^{\text{flux entrant}}$$
$$= \frac{\partial}{\partial t}\iiint_V c\cdot \mathrm{dV}$$

$$\Rightarrow \frac{\partial c}{\partial t} = -\,\mathrm{div}\,\vec{j} \quad \textit{(conservation locale des particules)}$$

2ème loi de Fick : équation de diffusion

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \mathrm{D}\Delta c$$

Heuristique

Objectif : détermination de $\mathcal{N}_a$

Protocole : Deux expressions de D :

1. En fonction de paramètres connus et de $\mathcal{N}_a$
   - Relation d'Einstein-Stokes : $D = \dfrac{RT}{6\pi\,\eta\,\mathcal{N}_a\,r}$
2. En fonction d'une grandeur accessible à l'expérience : la "longueur caractéristique" de diffusion.

2. Équation de la chaleur (EC) en 1D

Géométrie : Unidimensionnelle

Condition initiale : A $t = 0$,

$$c = \begin{cases} +\infty & \text{en } x = 0 \\ 0 & \text{pour } x \neq 0 \end{cases}$$

Solution : $\forall x, t : c(x,t) = \dfrac{1}{\sqrt{4\pi \mathrm{D} t}} = \exp\left(-\dfrac{x^2}{4\mathrm{D}t}\right)$

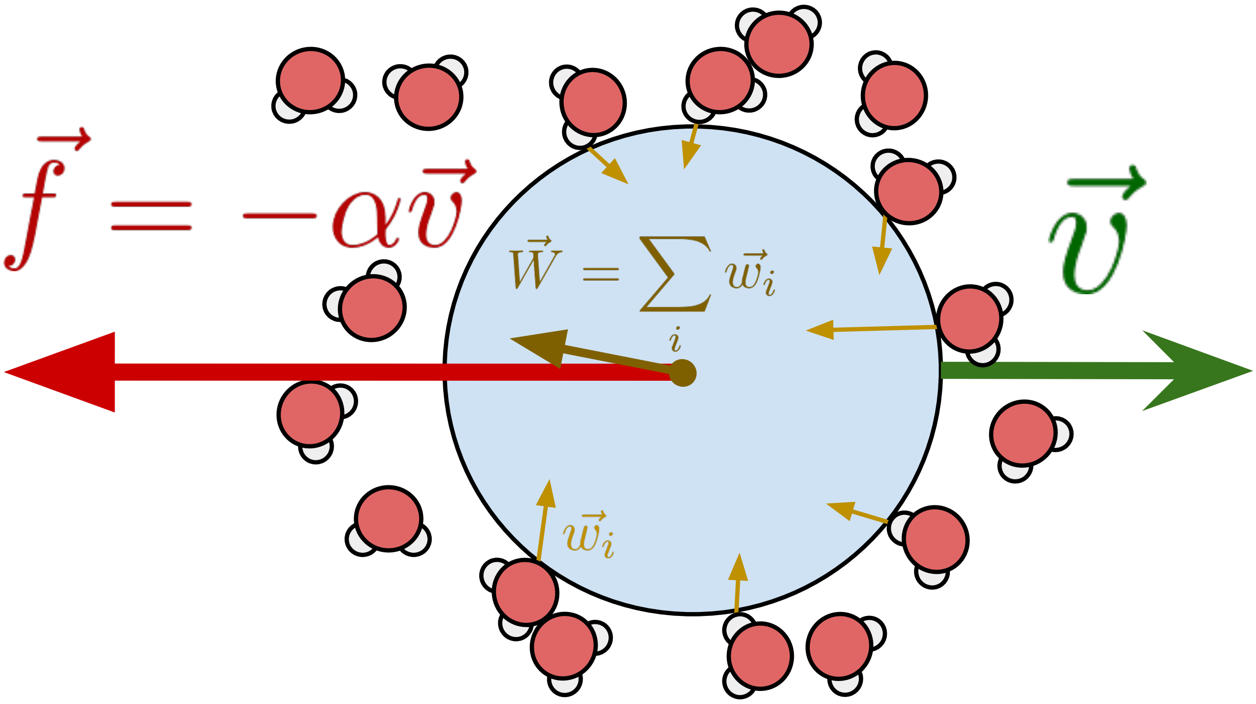
Profil gaussien de variance

$$\sigma^2 = 2\mathrm{D}t$$

Approche semi-déterministe : équation de Langevin

Introduction aux Équations Différentielles Stochastiques

Figure: Forces qui s'exercent sur un colloïde en suspension dans le fluide



Position du problème

Système : Colloïde de masse m.
Référentiel : Terrestre, supposé galiléen.
Bilan des forces :

1. Force de viscosité $\vec{f} = -\alpha\vec{v}$
2. Résultante des impacts **aléatoires** des molécules du fluide : $\vec{W}(t)$

PFD projeté sur (O_x) + multiplication par x :

$$m\,x(t)\dot{v}(t) \;=\; -\,\alpha\,x(t)v(t)\;+x(t)W_x(t)$$

$$\overset{\text{Moyenne d'ensemble}}{\Longrightarrow}\quad \langle x\ddot{x}\rangle + \frac{\overbrace{\alpha}^{\overset{\text{déf}}{=}\frac{1}{\tau}}}{m}\langle x\dot{x}\rangle = \frac{1}{m}\underbrace{\langle x\,W_x\rangle}_{\overset{\text{décorrélation}}{=}\langle x\rangle\underbrace{\langle W_x\rangle}_{=0}} = 0$$

$$\overset{\langle x\ddot{x}\rangle = \frac{d}{dt}\langle x\dot{x}\rangle - \langle \dot{x}^2\rangle}{\Longrightarrow}\quad \frac{d}{dt}\langle x\dot{x}\rangle + \frac{1}{\tau}\langle x\dot{x}\rangle = \underbrace{\langle \dot{x}^2\rangle}_{=\frac{k_BT}{m}\ \textit{Th. d'équipartition de l'énergie}}$$

$$\overset{\langle x\dot{x}\rangle = \frac{1}{2}\frac{d}{dt}\langle x^2\rangle}{\Longrightarrow}\quad \frac{d^2}{dt^2}\langle x^2\rangle + \frac{1}{\tau}\frac{d}{dt}\langle x^2\rangle = \frac{2k_BT}{m} = \frac{2RT}{\mathcal{N}_a m}$$

Déplacement carré moyen

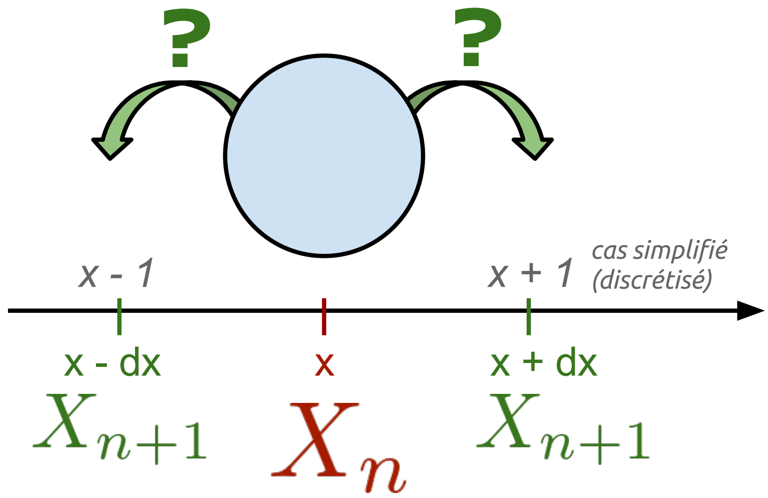
$$\langle x^2\rangle = \frac{2RT}{\alpha\mathcal{N}_a}\left(t+\tau\left(\mathrm{e}^{-t/\tau}-1\right)\right)$$

$$\underset{t\gg\tau}{\simeq}\ \frac{2RT}{\alpha\mathcal{N}_a}t \overset{\text{Stokes}}{=} \frac{2RT}{6\pi\eta r\mathcal{N}_a}t$$

Mouvement Brownien

Approche stochastique : Einstein et Smoluchowski

Figure: Marche aléatoire d'un colloïde en 1D



Marche aléatoire

$$X_n = \sum_{i=1}^{n} G_i \text{ avec :}$$

- Les variables aléatoires $(G_i)_{i\in[\![1,n]\!]}$, sont **indépendantes identiquement distribuées** (i.i.d) à valeurs dans $\{-1, 1\}$

j	**1**	**-1**
$\mathbb{P}(G_i = j)$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$

Table: Loi de G_i

- $\mathbb{E}(X_n) = n\,\mathbb{E}(G_1) = 0$
- $Var(X_n) \overset{\text{indépendance}}{=} n\,Var(G_1) = n$

Loi de X_n

$$\mathbb{P}(X_n = r) = \frac{\binom{n}{\frac{n+r}{2}}}{2^n} = \underbrace{\frac{n!\,2^{-n}}{\left(\frac{n-r}{2}\right)!\left(\frac{n+r}{2}\right)!}}_{(n,\ r \text{ de même parité})}$$

En effet : Si $X_n = r$ et, disons, $(G_1, G_2, \cdots, G_n) = \underbrace{(1, -1, \cdots, -1)}_{\alpha \text{ chiffres } 1,\ \beta \text{ chiffres } -1}$

alors $\begin{cases} \alpha + \beta & = & n \\ \alpha - \beta & = & \sum_i G_i = r \end{cases}$

$n, r \gg 1$: on se place sur $[r_1, r_2]$

$r_1 \gg 1, r_2 = r_1 + \delta r$:

$$\mathbb{P}(X_n \in [r_1, r_2]) = \sum_{r' \in [r_1, r_2]} \mathbb{P}(X_n = r')$$

$$\approx \frac{1}{2}|r_2 - r_1|\,\underbrace{\mathbb{P}(X_n = r)}_{\neq 0}$$

Or : $\mathbb{P}(X_n = r) \overset{\text{Stirling}}{\sim} \dfrac{2}{\sqrt{2\pi n}} \exp\left(-\dfrac{r^2}{2n}\right)$

$\Rightarrow \mathbb{P}(X_n \in [r_1, r_2]) = \dfrac{1}{\sqrt{2\pi n}} \exp\left(-\dfrac{r^2}{2n}\right) \delta r$

Passage au continu : A chaque pas, distance a parcourue en une durée τ

$$r = x/a \gg 1, n = t/\tau \gg 1 :$$

Loi de X_n : passage du discret au continu

En posant $\mathrm{D} \overset{\text{déf}}{=} \dfrac{a^2}{2\tau}$:

$$\mathbb{P}\left(X_n \in [x, x + \mathrm{d}x]\right) = \underbrace{\frac{1}{\sqrt{4\pi \mathrm{D}t}} \exp\left(-\frac{x^2}{4\mathrm{D}t}\right)}_{\overset{\text{déf}}{=} \mathbb{P}(x,t)} \mathrm{d}x$$

Espérance et Variance : limite continue

$$\mathbb{E}(X_t) = \sum_{x' \in (\mathrm{d}x)\,\mathbb{Z}} x'\,\mathbb{P}\left(X_t = x'\right) \xrightarrow[\mathrm{d}x \to 0]{} \int_{-\infty}^{+\infty} x\,\mathbb{P}(x, t)\,\mathrm{d}x = 0$$

$$\sigma^2 = \sum_{x' \in (\mathrm{d}x)\,\mathbb{Z}} (x')^2\,\mathbb{P}\left(X_t = x'\right) \xrightarrow[\mathrm{d}x \to 0]{} \int_{-\infty}^{+\infty} x^2\,\mathbb{P}(x, t)\,\mathrm{d}x = 2Dt$$

Équation de Fokker-Planck

$$\mathbb{P}_n(r) \overset{\text{déf}}{=} \mathbb{P}(X_n = r)$$

Relation de récurrence

$$\mathbb{P}_{n+1}(r) = \tfrac{1}{2}\left(\mathbb{P}_n(r-1) + \mathbb{P}_n(r-1)\right)$$

$$\Rightarrow \underbrace{\mathbb{P}_{n+1}(r) - \mathbb{P}_n(r)}_{(1)} = \underbrace{\frac{1}{2}\left(\mathbb{P}_n(r-1) + \mathbb{P}_n(r-1) - 2\mathbb{P}_n(r)\right)}_{(2)}$$

$$\begin{cases} \mathbf{(1)} = & \mathbb{P}(x, t+\tau) - \mathbb{P}(x,t) = \tau\frac{\partial \mathbb{P}}{\partial t} + o(\tau) \\ \mathbf{(2)} = & \tfrac{1}{2}\left(\mathbb{P}(x-a,t) + \mathbb{P}(x+a,t) - 2\mathbb{P}(x,t)\right) \\ \quad\;\; = & \tfrac{1}{2}a^2\frac{\partial^2 \mathbb{P}}{\partial t^2} + o(a^2) \end{cases}$$

Équation de Fokker-Planck (simplifiée)

$$\frac{1}{2}\frac{\partial \mathbb{P}}{\partial t} \underset{a,\tau \to 0}{=} \underbrace{\frac{a^2}{2\tau}}_{\overset{\text{déf}}{=} \mathrm{D}} \frac{\partial^2 \mathbb{P}}{\partial t^2}$$