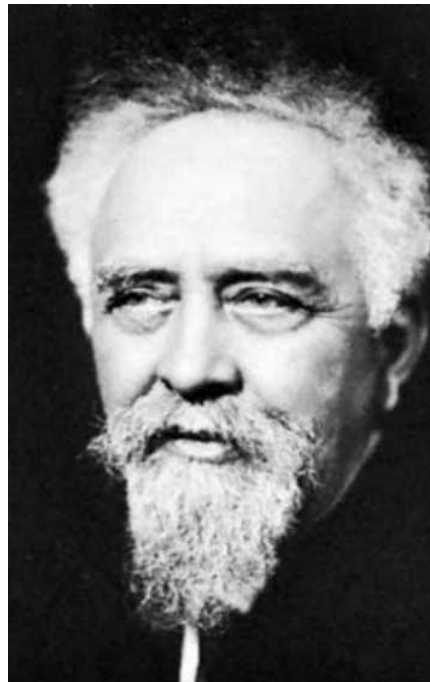


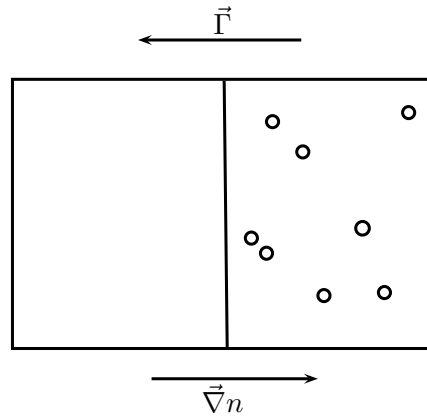
Introduction à la Physique Statistique des Systèmes hors de l'Équilibre



Jean-luc Rimbault
- 2008 -

Après avoir traité les systèmes à l'équilibre thermodynamique, nous allons maintenant nous intéresser à des situations *hors de l'équilibre thermodynamique*.

Ces situations se rencontrent dès lors qu'un système à l'équilibre thermodynamique est perturbé par une action extérieure. C'est le cas par exemple, si une force extérieure est appliquée. L'action de la force conduit alors le système dans un état qui n'est plus l'état thermodynamique d'équilibre. Lorsque l'action de la force extérieure cesse, le système tend à retourner vers l'état d'équilibre thermodynamique avec un temps caractéristique qui dépend du système étudié. On peut également provoquer une situation de non-équilibre en perturbant les paramètres qui fixent l'état d'équilibre. Pour illustrer cette situation, considérons un récipient comportant deux compartiments séparés par une cloison étanche. Un des compartiments contient un gaz et l'autre est vide. Si on retire la cloison, le volume accessible au gaz augmente, le nombre de configurations microscopiques accessibles augmente donc également et l'entropie croît jusqu'à atteindre un nouveau maximum correspondant à un nouvel équilibre thermodynamique.



Les mécanismes physiques associés aux situations hors de l'équilibre sont connus sous le nom de *phénomènes de transport*. Comme dans le cas de la physique des systèmes à l'équilibre, les lois régissant les phénomènes de transport ont d'abord été établies (souvent empiriquement) dans un cadre macroscopique. Un des premiers exemples en est la loi de Fick¹ qui donne le flux de matière, Γ , mis en mouvement du fait de l'existence d'un gradient de concentration, n :

$$\Gamma = -D \frac{\partial n}{\partial x}$$

Cette loi pourrait s'appliquer à l'exemple cité plus haut de la diffusion d'un gaz entre deux compartiments de densités différentes. Le coefficient D qui apparaît dans cette formule, et qui dépend du gaz considéré, est un exemple de *coefficient de transport*. Nous verrons qu'il est également possible de définir des coefficients de transport d'impulsion et de chaleur.

1. Fick n'était pas physicien mais ophtalmologue (il inventa les lentilles de contact); l'énoncé de la loi de Fick, formulée dans le cadre des solutions, remonte à 1855.

L'objet de ce chapitre est d'introduire quelques concepts qui permettent de préciser l'origine microscopique de ces phénomènes de transport, dans le cas limité des systèmes dilués classiques, donc des gaz. Cette description passe par une interprétation en termes de *collisions* entre les atomes ou molécules qui constituent le gaz. Nous commencerons donc par définir quelques notions (section efficace, fréquence de collision, libre parcours moyen ...) caractéristiques des collisions à l'échelle microscopique. Dans un deuxième temps, après avoir résumé les lois macroscopiques de *diffusion* de matière, d'impulsion et d'énergie, nous présenterons une modélisation microscopique de ce mouvement diffusif en termes de *marches aléatoires*.

Chapitre 1

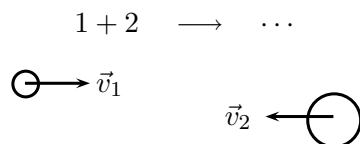
Collisions atomiques

Section efficace et taux de collision
Fréquence de collision et libre parcours moyen
Applications aux gaz parfaits

1.1 Section efficace et taux de collision

On entend par collision entre particules tout mécanisme d'interaction, de contact ou à distance, qui modifie les trajectoires initiales des particules. La quantité de mouvement totale est un invariant dans les collisions, mais les déviations de trajectoires s'accompagnent d'un transfert de quantité de mouvement, et éventuellement d'énergie cinétique (dans le cas des collisions dites inélastiques), d'une des particules vers l'autre.

Notons génériquement 1 et 2 les 2 types de particules (éventuellement identiques) entrant en collisions selon un schéma de réaction bien défini :



Le nombre de particules de type 1 entrant en collisions avec les particules de type 2, par unité de temps et de volume doit être proportionnel au flux relatif des particules de type 1, $n_1|\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|$, et à la densité des particules de type 2, n_2 . Le coefficient de proportionnalité (homogène à une surface) est, par définition, la *section efficace totale* σ_{12} de la réaction 1-2 :

$$\frac{dn_1}{dt} = \sigma_{12} n_2 n_1 v_{12}$$

où on a noté par commodité $v_{12} \equiv |\mathbf{v}_1 - \mathbf{v}_2|$ le module de la vitesse relative des particules¹. On notera qu'en général, la section efficace dépend de cette vitesse relative.

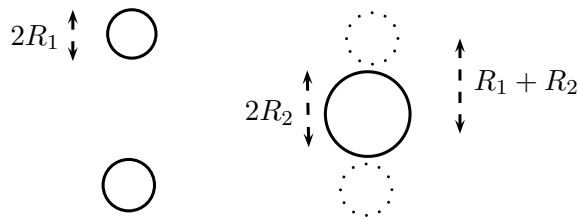
1. On peut éventuellement introduire un signe moins si l'on considère que les particules 1 sont détruites dans la réaction.

La quantité

$$K_{12} \equiv \sigma_{12} v_{12}$$

est connue sous le nom de *taux de collision* (en m^3s^{-1}).

Le calcul des sections efficaces et a fortiori des taux de collisions est un exercice délicat dont le résultat dépend très directement du potentiel d'interaction des particules entre elles, et nécessite parfois un calcul quantique. Le seul cas trivial est celui des collisions de type "sphères dures", telles qu'on peut les imaginer en première approximation, lors d'une collision entre 2 atomes neutres non polarisables. Soient R_1 et R_2 , les rayons respectifs des atomes qui entrent en collision. Celle-ci ne peut avoir lieu que si leur paramètre d'impact n'excède pas $R_1 + R_2$.



La *section efficace* σ_{12} (efficace pour la collision!) correspondante s'écrit donc simplement :

$$\sigma_{12} = \pi (R_1 + R_2)^2 \quad (\text{sphères dures})$$

Comme les dimensions atomiques sont de l'ordre de l'Angström, on voit que les sections efficaces sont de l'ordre de quelques 10^{-19} - 10^{-20} m^2 . Le barn est l'unité de section efficace : $1 \text{ b} \equiv 10^{-28}$ m^2 (plutôt utilisé en physique nucléaire).

Une section efficace peut être associée à chaque type de collision, dépendant des particules impliquées (atomes, molécules, ions, électrons ...), de leur loi d'interaction (de contact, de polarisation, coulombienne ...), des processus de conservation d'énergie considérées (élastiques, inélastiques). Le calcul effectif de ces sections efficaces est en général très difficile, mais un grand nombre de sections efficaces de collisions sont connues au moins expérimentalement.

1.2 Fréquence de collisions et libre parcours moyen

Le rapport dn_1/n_1 peut s'interpréter (à une constante de proportionnalité près) comme une probabilité de collision pendant le temps dt . La probabilité de libre parcours, c'est-à-dire de non-collision pendant le même temps dt est donc $1 - n_2\sigma_{12}v_{12}dt$. Si les libres parcours pendant des temps dt successifs sont des événements indépendants, alors la probabilité de libre parcours pendant le temps $t = Ndt$ vaut donc :

$$p(t) = \text{Cte} \lim_{N \rightarrow \infty} \left(1 - n_2\sigma_{12}v_{12} \frac{t}{N} \right)^N = \text{Cte} e^{-\nu_{12}t},$$

où on a introduit la fréquence de collision $\nu_{12} \equiv n_2 \sigma_{12} v_{12} \equiv n_2 K_{12}$. Il est préférable de normaliser cette probabilité à l'unité, ce qui donne :

$$p(t) = \nu_{12} e^{-\nu_{12}t} \quad (\text{libre parcours de durée } t)$$

On en déduit aussitôt le temps moyen entre 2 collisions :

$$\bar{t} \equiv \int_0^{+\infty} t \nu_{12} e^{-\nu_{12}t} dt = \frac{1}{\nu_{12}}$$

Compte tenu de ce résultat, ν_{12} peut être interprétée comme une *fréquence de collision*, sa relation à la section efficace étant donnée par la relation importante :

$$\boxed{\frac{1}{\bar{t}} \equiv \nu_{12} = n_2 \sigma_{12} v_{12} = n_2 K_{12},}$$

où, une fois encore, on a introduit une éventuelle moyenne sur les vitesses.

La distance relative parcourue pendant le temps dt vaut $dx = v_{12} dt$. La relation de définition de la section efficace peut donc se récrire sous la forme :

$$\frac{dn_1}{dx} = \sigma_{12} n_2 n_1.$$

La probabilité de collision dans l'intervalle dx est donc proportionnelle à $n_2 \sigma_{12} dx$. La même démarche que ci-dessus permet d'introduire une probabilité de libre parcours sur la distance x :

$$p(x) = \frac{1}{\lambda_{12}} e^{-x/\lambda_{12}} \quad (\text{libre parcours de longueur } x)$$

où $\lambda_{12} = (n_2 \sigma_{12})^{-1}$. On en déduit l'expression du *libre parcours moyen* des collisions 1-2 :

$$\boxed{\bar{x} \equiv \lambda_{12} = \frac{1}{n_2 \sigma_{12}}}$$

Dans les gaz, les vitesses des particules ne sont pas toutes identiques mais distribuées en suivant une loi de probabilité que l'on appelle fonction de distribution des vitesses (celle de Maxwell en est un exemple à l'équilibre thermodynamique). Toutes les grandeurs physiques que nous avons définies ci-dessus dépendent des vitesses et doivent donc en général être moyennées à l'aide des fonctions de distributions des vitesses.

1.3 Applications au cas des gaz parfaits

Donnons quelques ordres de grandeurs pour les gaz parfaits. Dans le cas où le gaz est constitué de molécules identiques de rayon R , la section efficace de collision vaut $\sigma_{12} = 4\pi R^2$, et la densité des cibles n_2 satisfait l'équation

$n_2 = p/(k_B T)$ où p est la pression du gaz, on en déduit donc l'expression du libre parcours moyen pour les gaz parfaits :

$$\lambda_{12} = \frac{k_B T}{p 4\pi R^2} \quad (\text{gaz parfaits})$$

Pour calculer le taux et la fréquence de collisions, nous devons estimer la valeur moyenne de la vitesse relative v_{12} , ce que nous noterons $\langle v_{12} \rangle$. Dans le cas des situations faiblement hors-équilibre, on peut obtenir un ordre de grandeur de $\langle v_{12} \rangle$ en effectuant la moyenne avec la fonction de distribution de Maxwell pour laquelle nous avons vu que :

$$\langle v_{12} \rangle \approx \langle |\vec{v}| \rangle = \left(\frac{8k_B T}{\pi m} \right)^{1/2}$$

Ce résultat n'est qu'approché mais donne l'ordre de grandeur recherché et surtout la bonne dépendance en température. En utilisant ce résultat, on en déduit le comportement suivant pour les gaz parfaits à pression p fixée :

$$\lambda_{12} \sim \frac{T}{R^2}, \quad \langle K_{12} \rangle \sim \frac{R^2 T^{1/2}}{m^{1/2}}, \quad \langle \nu_{12} \rangle \sim \frac{R^2}{m^{1/2} T^{1/2}} \quad (\text{gaz parfaits})$$

dans le cas de l'argon à la pression atmosphérique et à la température ambiante, on trouve :

$$n \approx 2.5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}, \quad \lambda \approx 10^{-5} \text{ cm}, \quad \nu \approx 10^7 \text{ s}^{-1}$$

Chapitre 2

Lois macroscopiques de transport

Relations flux-gradient

Equations de la diffusion

Applications aux gaz parfaits

2.1 Relations flux-gradient

Comme nous l'avons rappelé dans la présentation de ce chapitre, les situations de déséquilibre conduisent au transport de diverses quantités physiques. Plus précisément, il a été mis en évidence expérimentalement dès le 19^{ème} siècle, dans le cas de faibles déséquilibres, qu'il existait une proportionnalité entre les flux de matière, (respectivement d'impulsion, ou d'énergie) et les gradients de densités (respectivement de vitesse, et de température). Les 3 lois correspondantes ont donc la forme générique suivante :

$$\text{Flux de } \left\{ \begin{array}{l} \text{Matière} \\ \text{Impulsion} \\ \text{Energie} \end{array} \right. = -\text{Coefficient} \times \text{Gradient de } \left\{ \begin{array}{l} \text{Densité} \\ \text{Vitesse} \\ \text{Température} \end{array} \right.$$

Les gradients sont la cause du transport qui se manifeste par un flux. Le signe $-$ traduit le fait que l'effet tend à s'opposer à la cause. Par exemple, en hiver, une différence de température entre l'extérieur et l'intérieur d'un bâtiment (il existe donc un gradient de température sur l'épaisseur de la vitre ou du mur, de l'extérieur vers l'intérieur) induit un flux de chaleur de l'intérieur vers l'extérieur (donc dans la direction opposée au gradient) qui tend à égaliser les températures (retour à l'équilibre thermodynamique).

Le flux d'une quantité est cette quantité par unité de surface et de temps. Du point de vue dimensionnel, les flux de matière, d'impulsion et d'énergie s'expriment donc respectivement en $\text{s}^{-1} \text{ m}^{-2}$, Pa et W m^{-2} . L'unité (et la nature) du coefficient correspondant à chaque type de transport s'en déduit

facilement :

Transport de matière	Coefficient de diffusion	D	m^2s^{-1}
Transport d'impulsion	Coefficient de viscosité	η	$Pa\ s$
Transport de chaleur	Coefficient de conductivité thermique	K	$Wm^{-1}K^{-1}$

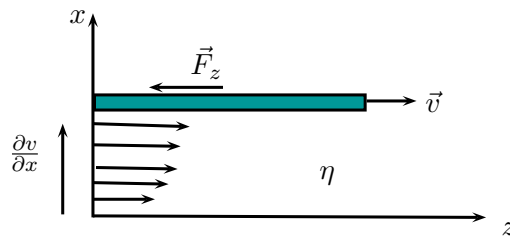
On peut maintenant écrire explicitement les 3 lois empiriques correspondant aux 3 types de transport (à 1 dimension d'espace) :

Loi de Fick	$\Gamma_N = -D \frac{\partial n}{\partial x}$
Loi de Newton	$\Gamma_{p_z} = -\eta \frac{\partial v}{\partial x}$
Loi de Fourier	$\Gamma_Q = -K \frac{\partial T}{\partial x}$

La loi de Newton n'est qu'une reformulation de la définition de la viscosité (cf. cours de mécanique des fluides) associée à la force de résistance fluide de viscosité η qui s'exerce sur une plaque de surface S , en mouvement dans la direction Oz :

$$F_z = -\eta S \frac{\partial v}{\partial x} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{F_z}{S} \equiv \Gamma_{p_z} = -\eta \frac{\partial v}{\partial x}$$

On notera qu'à la différence des 2 autres lois, le flux apparaît dans la direction transverse au gradient. Le rapport F_z/S est homogène à une pression, c'est-à-dire la dimension du flux Γ_{p_z} , comme on l'a vu plus haut.



2.2 Equations de la diffusion

On sait par ailleurs que les quantités transportées, matière, impulsion et énergie sont des grandeurs invariantes lors de l'évolution d'un système. Dans le cadre d'une formulation continue des propriétés de la matière, ces propriétés d'invariance apparaissent comme des lois de conservation. Ainsi, par exemple, la conservation du nombre de particules en mécanique des fluides s'écrit sous la forme :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \text{div } \vec{\Gamma}_N = 0,$$

En combinant cette équation avec la loi de Fick écrite sous la forme $\Gamma_N = -D \text{grad } n$, on trouve l'équation dite *équation de la diffusion* qui s'exprime sous la forme :

$$\frac{\partial n}{\partial t} = D \Delta n,$$

où on a utilisé l'égalité vectorielle $\text{div grad} = \Delta$. Cette équation met seulement en jeu la densité de particules et permet d'obtenir l'évolution spatio-temporelle de la densité. Nous reviendrons plus loin sur les solutions de cette équation, mais on peut déjà remarquer que, contrairement à l'équation des ondes, le changement $t \rightarrow -t$ ne laisse pas l'équation inchangée. La présence d'une dérivée du 1er ordre est associée au caractère *irréversible* des phénomènes de diffusion.

Cette approche est tout à fait générale et s'applique à toutes les grandeurs conservées. Quelle que soit la grandeur $A(\vec{r}, t)$ concernée (densité, température ou vitesse), la forme même de l'opérateur de diffusion :

$$\left(\frac{\partial}{\partial t} - \mathcal{D} \Delta \right) A = 0, \quad (A = n, T, v)$$

montre que le coefficient \mathcal{D} a nécessairement pour unités m^2s^{-1} : il s'agit donc d'un *coefficient de diffusion* dans tous les cas. Plus précisément, on peut montrer que les différents coefficients sont définies par les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \text{Coefficient de diffusion de particules} &\equiv \text{Diffusivité moléculaire} & D_N &= D \\ \text{Coefficient de diffusion d'impulsion} &\equiv \text{Viscosité cinématique} & D_{p_z} &= \frac{\eta}{\rho} \\ \text{Coefficient de diffusion d'énergie} &\equiv \text{Diffusivité thermique} & D_Q &= \frac{K}{\rho c} \end{aligned}$$

où $\rho \equiv nm$ est la densité de masse et c la chaleur spécifique massique (en $\text{J kg}^{-1}\text{K}^{-1}$) du milieu étudié. On vérifiera que chacun de ces coefficients est bien homogène à L^2T^{-1} .

2.3 Applications aux gaz parfaits

Le caractère universel de la dimension des coefficients de diffusion $[D] = \text{L}^2\text{T}^{-1}$ nous permet de les relier aux longueurs, vitesses et temps caractéristiques introduits dans la section sur les collisions. On doit en effet avoir :

$$D \sim \lambda^2 \nu \sim \lambda \langle v \rangle \sim \frac{T^{3/2}}{pR^2m^{1/2}}$$

où nous avons utilisé la relation $\nu = \langle v \rangle / \lambda$ et où nous avons supposé que la fonction de distribution des vitesses était une maxwellienne. Le coefficient de diffusion des gaz parfaits est donc une fonction croissante de la température. A titre d'exemple, dans le cas de l'azote à température et pression ambiantes, on trouve $D_{N_2} \approx 10^{-5} \text{m}^2\text{s}^{-1}$.

Etablissons maintenant la dépendance fonctionnelle en température, masse ... de la viscosité et de la conductivité thermique des gaz. Pour la viscosité, on a vu plus haut que $D_{p_z} = \eta / \rho$, on obtient donc :

$$\eta = \rho D_{p_z} = nm D_{p_z} \sim \frac{T^{1/2}m^{1/2}}{R^2}$$

On notera donc que pour les gaz parfaits, la viscosité est indépendante de la pression (ou de la densité), mais croît avec la température. Dans le cas des milieux plus denses, comme les liquides, on constate expérimentalement une décroissance de la viscosité avec la température qui a pour origine les forces d'interactions entre molécules. L'air, par exemple, est peu visqueux ; à température ambiante, $\eta_{air} \approx 10^{-5}$ Pa.s, tandis que l'eau a une viscosité de $\eta_{eau} \approx 10^{-3}$ Pa.s.

Dans le cas de la conductivité thermique, puisque $D_Q = K/(\rho c)$, on obtient de même :

$$K = D_Q \rho c \sim \frac{cT^{1/2}m^{1/2}}{R^2}$$

Conductivité thermique et viscosité ont donc le même comportement pour les gaz. Dans le cas de l'air on trouve $K_{air} \approx 0.25$ W m⁻¹ K⁻¹, à comparer avec des valeurs de l'ordre de 0.6 pour l'eau et de 400 pour le cuivre.

Chapitre 3

Approches microscopiques des phénomènes de transport

Le mouvement diffusif selon Einstein

Le mouvement diffusif selon Langevin

En 1828 le botaniste Brown fut le premier à étudier d’une façon systématique le mouvement erratique de grains de pollen en suspension dans un liquide. Il put montrer que le mouvement dépendait de la masse des particules en suspension mais pas de leur nature. A la fin du même siècle, on commença à formuler l’hypothèse que ce mouvement désordonné résultait peut-être des collisions avec les constituants microscopiques de la matière, c’est-à-dire avec les molécules. L’étude du mouvement brownien allait ainsi se trouver au cœur de la problématique sur la validité de l’hypothèse atomique. Dans un article célèbre de 1905, Einstein a proposé une étude du mouvement brownien qui allait donner lieu à une série de travaux sur les aspects statistiques du phénomène de diffusion.

3.1 Le mouvement diffusif selon Einstein

Einstein étudie un ensemble dilué de “grosses” particules (par exemple des grains de pollen ou des bactéries) en suspension dans un liquide. On réservera dans la suite le vocable de particule pour désigner les constituants mésoscopiques, et de molécules pour les constituants microscopiques du liquide. Einstein commence par déterminer le coefficient de diffusion des particules par une approche macroscopique. Pour simplifier, on considère une situation unidimensionnelle. Soit $n(x, t)$ la densité des grosses particules, supposée suffisamment faible pour que la pression osmotique correspondante obéissent à la loi des gaz parfaits¹ $p = n k_B T$. Du fait de sa viscosité, le liquide dans lequel les particules se meuvent est un milieu dissipatif tel que chaque particule ressent une force de frottement visqueux $-f v$ où v est la vitesse de déplacement des particules dans

1. En fait la loi de Raoult-van t’Hoff puisqu’il s’agit de solutions.

le fluide et f un coefficient de frottements². A l'échelle macroscopique, nous assimilons l'ensemble des particules à un fluide de densité $n(x, t)$, de pression $p(x, t)$ et de vitesse moyenne $v(x, t)$, que nous décrivons par les équations de l'hydrodynamique³

$$n(x, t) m \frac{dv(x, t)}{dt} = -\frac{\partial p(x, t)}{\partial x} - f n(x, t)v(x, t),$$

(Notez que le poids est négligé dans cette approche : il ne s'agit pas de décrire la sédimentation des particules). En utilisant l'expression de la pression et en introduisant la fréquence $\nu \equiv f/m$, on peut écrire

$$\frac{dv(x, t)}{dt} + \nu v(x, t) = -\frac{k_B T}{m} \frac{1}{n(x, t)} \frac{\partial n(x, t)}{\partial x},$$

Au temps longs, plus précisément pour $\nu t \gg 1$, le régime transitoire est amorti, et on en déduit que la densité de flux de particules $\Gamma(x, t) \equiv n(x, t)v(x, t)$ s'écrit en régime stationnaire

$$\Gamma(x, t) \equiv n(x, t)v(x, t) = -\frac{k_B T}{m\nu} \frac{\partial n(x, t)}{\partial x},$$

Le coefficient de diffusion est obtenu par identification avec la loi de Fick $\Gamma = -D \partial n / \partial x$, soit

$$D = \frac{k_B T}{m\nu}$$

qui est connue comme *l'équation d'Einstein-Smoluchowski*. Ainsi la température est l'échelle qui permet une comparaison du coefficient de diffusion D avec le coefficient dissipatif ($f = m\nu$). Cette relation constitue un cas particulier du *théorème de fluctuation-dissipation*⁴. Il ne faut pas oublier que cette relation ne peut être utilisée qu'aux échelles de temps suffisamment longues ($\nu t \gg 1$).

Dans un deuxième temps, Einstein entreprend une discussion microscopique du coefficient de diffusion. Compte tenu du mouvement erratique des particules en suspension (cf. Fig. 3.1), une approche fondée sur la résolution des équations de Newton semble difficilement envisageable⁵. Einstein saute donc franchement le pas et propose de remplacer les équations déterministes de Newton par une approche entièrement probabiliste. En d'autres termes l'évolution temporelle n'est plus décrite par une équation différentielle, mais par une prescription

2. Par exemple, si les particules sont des sphères, on a $f \equiv m\nu = 6\pi\eta a$ où η est la viscosité du fluide et a le rayon des sphères.

3. Notez que l'expression usuelle du terme de dissipation en mécanique des fluides est $-\frac{\eta}{\rho} \Delta v$; nous utilisons ici une forme approchée.

4. En absence de diffusion, par exemple à température nulle, mais en présence d'une force extérieure, F , (par exemple la gravité), la vitesse limite satisfait l'équation $v = \mu F$ où $\mu \equiv (m\nu)^{-1}$ est un coefficient qu'on appelle *la mobilité*. L'équation d'Einstein-Smoluchowski s'écrit donc d'une façon un peu plus universelle sous la forme $D = \mu k_B T$.

5. Parlant des trajectoires qu'il observe, Jean Perrin fait remarquer que " c'est un cas où il est vraiment naturel de penser à ces fonctions continues sans dérivées que les mathématiciens ont imaginées .. "

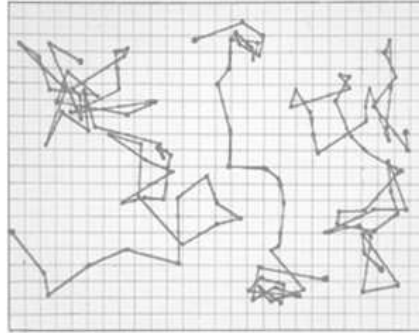


FIGURE 3.1 – Mouvement brownien d’une particule dans l’eau d’après un dessin de Jean Perrin.

purement probabiliste, alternance de mouvements libres (sans force extérieure appliquée) et de chocs qui modifient la trajectoire. La nouvelle direction prise par la particule après un choc étant aléatoire, on parle, en termes imagés, de *marches aléatoires* pour de tels processus.

Einstein introduit un temps τ , considéré comme très petit par rapport au temps caractéristique sur lequel on effectue la mesure, mais cependant suffisamment grand pour pouvoir considérer que les mouvements des particules sur deux intervalles de temps consécutifs τ sont mutuellement indépendants. Il s’agit donc du temps caractéristique de décorrélation des événements microscopiques successifs, c’est-à-dire des chocs⁶.

Soit donc $\varphi(\Delta, \tau)$ la densité de probabilité de déplacement telle que

$$n(x, t) \varphi(\Delta, \tau) d\Delta$$

compte le nombre de particules par unité de volume qui se déplacent, à l’instant t , de la position x à une position comprise entre $x + \Delta$ et $x + \Delta + d\Delta$, dans le temps τ . $\varphi(\Delta, \tau)$ est supposée normalisée et symétrique :

$$\int_{\mathbb{R}} \varphi(\Delta, \tau) d\Delta = 1, \quad \varphi(\Delta, \tau) = \varphi(-\Delta, \tau),$$

et $\varphi(\Delta, \tau)$ ne diffère de 0 que pour de très petites valeurs de Δ (c’est-à-dire que les grands sauts sont supposés peu probables). L’équation d’évolution de la densité s’écrit

$$n(x, t + \tau) = \int_{\mathbb{R}} n(x - \Delta, t) \varphi(\Delta, \tau) d\Delta$$

6. Cette hiérarchie de temps bien séparés est caractéristique de toutes les approches théoriques des phénomènes hors d’équilibre. L’échelle de temps τ définie par Einstein est ce qu’on appelle aujourd’hui une échelle mésoscopique, intermédiaire entre les échelles microscopiques et macroscopiques : ν^{-1} (micro : collisions) $\ll \tau$ (mésos : diffusion) $\ll T$ (macro : observation).

qui traduit le fait que toutes les particules situées en x à l'instant $t + \tau$, proviennent de déplacements incompatibles⁷ de durée τ , issus de $x - \Delta$ et à l'instant t .

Cependant Δ et τ sont supposé petits (par rapport aux échelles spatiales et temporelles d'observation) de sorte qu'on peut développer les 2 expressions :

$$\begin{aligned} n(x, t + \tau) &= n(x, t) + \tau \frac{\partial n}{\partial t} + \mathcal{O}(\tau^2), \\ n(x - \Delta, t) &= n(x, t) - \Delta \frac{\partial n}{\partial x} + \frac{\Delta^2}{2} \frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \mathcal{O}(\Delta^3), \end{aligned}$$

En substituant dans l'équation d'évolution et en utilisant les propriétés de φ , on trouve immédiatement

$$\frac{\partial n(x, t)}{\partial t} = D(\varphi) \frac{\partial^2 n(x, t)}{\partial x^2}, \quad (3.1)$$

où on a défini le coefficient de diffusion par la relation

$$D(\varphi) \equiv \frac{1}{2\tau} \int_{\mathbb{R}} \Delta^2 \varphi(\Delta, \tau) d\Delta = \frac{\langle \Delta^2 \rangle_{\varphi}}{2\tau} \quad (3.2)$$

Ces 2 relations sont remarquables à plus d'un titre. Premièrement, on reconnaît dans l'équation (3.1) l'équation de diffusion obtenue dans le cadre macroscopique en combinant l'équation de Fick et l'équation de conservation du nombre de particules. Cela permet d'identifier $D(\varphi)$ comme le coefficient de diffusion habituel D . Deuxièmement, cette approche probabiliste nous fournit une nouvelle définition du coefficient de diffusion, directement reliée aux trajectoires des particules.

Jusqu'à présent les déplacements des particules étaient repérés par rapport à un seul et même système de coordonnées. Comme les mouvements de chaque particule sont indépendants, on peut tout aussi bien repérer le mouvement par rapport à un système de coordonnées dont l'origine coïncide avec la position de chaque particule à l'instant $t = 0$ ⁸. Si N est le nombre total de particules diffusantes, $P(x, t) \equiv n(x, t)/N$ représente la densité de probabilité conditionnelle de trouver la particule considérée en x à l'instant t , sachant qu'elle était en 0 à $t = 0$. La condition de normalisation et la condition initiale de P sont données par

$$\int_{\mathbb{R}} P(x, t) dx = 1 \quad \text{et} \quad P(x, 0) = \delta(x),$$

la dernière égalité⁹ traduisant la certitude que l'on a de trouver la particule en $x = 0$. Comme P satisfait l'équation (3.1) par définition, on a maintenant un

7. au sens des événements incompatibles en probabilité ; c'est la raison de la somme sur Δ .

8. Cette approche correspond au point de vue Lagrangien de la mécanique des milieux continus, tandis que l'approche précédente constituait le point de vue Eulérien.

9. On rappelle que δ est la "fonction" telle que $\delta(x) = 0$ pour tout $x \neq 0$ et qui vérifie en outre $\int_{\mathbb{R}} \delta(x) dx = 1$.

problème bien posé dont la solution s'écrit (le vérifier)

$$P(x, t) = \frac{1}{\sqrt{4\pi Dt}} e^{-x^2/4Dt}$$

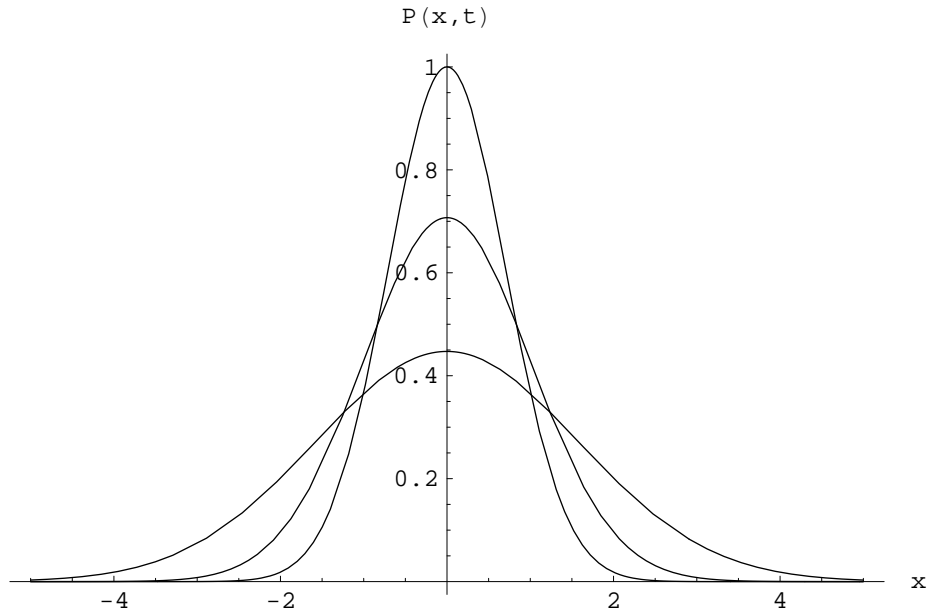


FIGURE 3.2 – Probabilité de diffusion pour plusieurs valeurs de t .

A t fixé, la probabilité obtenue est donc une gaussienne, ce à quoi on pouvait s'attendre compte-tenu de l'hypothèse de chocs (ou de déplacements) sans corrélations. Ce qui est plus intéressant, comme le fait remarquer Einstein, est la façon dont, temps, position et coefficient de diffusion sont associés dans l'exposant de la gaussienne. Il est en effet clair (faites-le!) que le déplacement quadratique moyen vaut :

$$\langle x^2 \rangle \equiv \int_{\mathbb{R}} x^2 P(x, t) dx = 2Dt$$

Pour un mouvement diffusif, la distance moyenne parcourue au bout d'un temps t n'est pas proportionnelle au temps, mais seulement à la racine carrée du temps écoulé! Les mouvements diffusifs sont donc des mouvements nettement plus lents que les mouvements propagatifs. Ce résultat nous donne donc une nouvelle expression pour le coefficient de diffusion (à une dimension d'espace) directement reliées aux trajectoires des particules :

$$D = \frac{\langle x^2 \rangle}{2t}$$

Il faut rappeler que la nature même du mouvement diffusif suppose qu'un grand nombre de chocs ait eu lieu, et donc que cette formule n'est utilisable qu'à suffisamment grandes échelles.

En identifiant les expressions macroscopique $D = k_B T / (m\nu)$ et microscopique $D = \langle x^2 \rangle / (2t)$ du coefficient de diffusion, Einstein proposa une nouvelle détermination du nombre d'Avogadro \mathcal{N}_A à partir de la formule

$$\mathcal{N}_A = \frac{RT/f}{D} = \frac{RT/f}{\langle x^2 \rangle / 2t}$$

où R est la constante des gaz parfaits. En 1912, dans une série d'expériences de grande précision, Jean Perrin mesura les coefficients de diffusion de petites sphères de gomme-gutte en suspension dans de l'eau, et utilisa la formule d'Einstein pour déterminer une valeur du nombre d'Avogadro qu'il trouva en bon accord avec les valeurs connues à l'époque. Cette vérification expérimentale fut une des expériences qui contribuèrent à confirmer la structure atomique, discontinue, de la matière. Elle valut à Jean Perrin le prix Nobel de Physique en 1926.

3.2 Le mouvement diffusif selon Langevin

Dans une note aux Comptes-rendus de l'Académie des Sciences publiés en 1908, Paul Langevin a retrouvé les résultats d'Einstein sur le mouvement brownien par une méthode différente et très simple.

Langevin fait remarquer que la force de frottement $-m\nu v$ qui s'exerce sur les particules n'est en réalité qu'une force moyenne. En raison de l'irrégularité des chocs des molécules, des fluctuations aléatoires apparaissent autour de cette valeur moyenne, de sorte que l'équation du mouvement dans la direction x s'écrit¹⁰

$$m \frac{d^2x}{dt^2} = -\nu m \frac{dx}{dt} + F(t). \quad (3.3)$$

On ne sait rien de la force aléatoire $F(t)$ si ce n'est que sa moyenne prise sur un grand nombre de particules est nulle

$$\langle F(t) \rangle = 0, \quad (3.4)$$

et que son intensité est telle "qu'elle maintient l'agitation de la particule que, sans elle, la résistance visqueuse finirait par arrêter". Si l'ensemble des particules constituent un système à l'équilibre thermodynamique, le théorème d'équipartition de l'énergie impose

$$\left\langle \frac{1}{2} m v^2 \right\rangle = \frac{k_B T}{2} \quad \Leftrightarrow \quad \langle v^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} \quad (3.5)$$

Après multiplication de (3.3) par $2x$, il est facile de montrer¹¹ que x^2 vérifie l'équation différentielle

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{dx^2}{dt} \right) + \nu \frac{dx^2}{dt} = 2v^2 + 2 \frac{x F}{m},$$

10. Ce type d'équation différentielle avec une partie déterministe et une partie aléatoire est maintenant appelée *équation différentielle stochastique*.

11. En utilisant la relation $(x^2)'' = 2(x')^2 + 2xx''$.

où $v = dx/dt$ est la vitesse instantanée des particules. Prenons la valeur moyenne de cette expression sur un grand nombre de particules. En remarquant que position et chocs ne sont pas corrélés : $\langle xF \rangle = \langle x \rangle \langle F \rangle = 0$ et en utilisant la relation $\langle v^2 \rangle = k_B T/m$, on obtient le résultat :

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} \right) + \nu \frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} = 2 \frac{k_B T}{m},$$

qui s'intègre aisément avec pour résultat :

$$\frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} = \frac{2k_B T}{m\nu} + C e^{-\nu t}, \quad (3.6)$$

où C est une constante d'intégration. En régime permanent, on ne retient que le premier terme, et en intégrant encore une fois, on retrouve le résultat d'Einstein

$$\langle x^2 \rangle = \frac{2k_B T}{m\nu} t \equiv 2Dt$$

Bien que Langevin ne le fasse pas remarquer¹², son approche permet un calcul du coefficient de diffusion sans la restriction $\nu t \gg 1$. En effet, avec la condition initiale $d\langle x^2 \rangle/dt = 0$ à $t = 0$, (3.6) s'écrit

$$\frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} = \frac{2k_B T}{m\nu} (1 - e^{-\nu t})$$

En s'inspirant du résultat d'Einstein on introduit un *coefficient de diffusion dépendant du temps* $D(t)$ défini par la relation

$$D(t) \equiv \frac{1}{2} \frac{d\langle x^2 \rangle}{dt} = \frac{k_B T}{m\nu} (1 - e^{-\nu t})$$

Ce résultat est très satisfaisant car il permet de retrouver le coefficient de diffusion du régime permanent lorsqu'il y a eu beaucoup de chocs dans le temps t ($\nu t \gg 1$) :

$$\lim_{\nu t \gg 1} D(t) = \frac{k_B T}{m\nu} = D,$$

caractéristique du mouvement diffusif. La limite des petits nombres de chocs pendant le temps t est également intéressante, puisque l'on trouve

$$\lim_{\nu t \ll 1} D(t) = \frac{k_B T}{m} t \Rightarrow \langle x^2 \rangle = \frac{k_B T}{m} t^2,$$

c'est-à-dire qu'on retrouve le régime balistique comme il se doit ($k_B T/m$ est le carré de la vitesse thermique).

12. La remarque sera faite beaucoup plus tard par Ornstein en 1917.

Table des matières

1	Collisions atomiques	5
1.1	Section efficace et taux de collision	5
1.2	Fréquence de collisions et libre parcours moyen	6
1.3	Applications au cas des gaz parfaits	7
2	Lois macroscopiques de transport	9
2.1	Relations flux-gradient	9
2.2	Equations de la diffusion	10
2.3	Applications aux gaz parfaits	11
3	Approches microscopiques des phénomènes de transport	13
3.1	Le mouvement diffusif selon Einstein	13
3.2	Le mouvement diffusif selon Langevin	18